

Dr hab. Katarzyna Ożga, prof. nadzw. P.Cz.
Katedra Automatyki, Elektrotechniki i Optoelektroniki
Wydział Elektryczny Politechniki Częstochowskiej
ul. Armii Krajowej 17, 42-200 Częstochowa

Częstochowa, dn. 5.09.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej

Pana mgr Oleksandra KOROLEVYCHA

pod tytułem

**„Photoactive hybrid structures based on TiO_2 for photovoltaic applications –
a computational approach”**

wykonanej pod opieką Promotora Pani prof. dr hab. Małgorzaty Makowskiej-Janusik
opracowana na zlecenie Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki

Uniwersytetu Jana Długosza w Częstochowie

na podstawie pisma z dnia 26 czerwca 2023 roku

Pana Przewodniczącego Rady dr hab. Roberta Majznera, prof. UJD

Zasada działania ogniwa fotowoltaicznego opiera się na koncepcji rozdzielania ładunków na granicy faz dwóch materiałów o różnym charakterze przewodnictwa. Dotychczas obszar ten był zdominowany przez urządzenia ze złączami wykonanymi z materiałów nieorganicznych, głównie z krzemu. W ostatnich latach układom nieorganicznym wyzwanie rzuca tzw. fotowoltaika trzeciej generacji oparta o nowe materiały funkcjonalne – polimery przewodzące, nanorurki węglowe czy nanocząstki metali i tlenków metali. Wśród wielu rodzajów ogniw fotowoltaicznych nowej generacji, m.in. wykorzystujących kropki kwantowe, polimery przewodzące czy małowymiarowe związki organiczne, na rynku komercyjnym coraz częściej pojawiają się ogniwa warstwą tlenku metalu nasączonego barwnikiem zwane barwnikowymi ogniwami słonecznymi. Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (DSSC, ang. dye-sensitized solar cells), nazywane powszechnie ogniwami Grätzela, cieszą się coraz szerszym zainteresowaniem ze względu na ich potencjał niskokosztowej konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną. W porównaniu do ogniw krzemowych, barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne wytwarzane są z tańszych materiałów o niskiej czystości, bezpiecznych dla środowiska naturalnego. Obecnie maksymalne wydajności tego typu ogniw osiągają ok. 14%, a szacowany na podstawie badań stabilności czas życia w warunkach eksploatacyjnych wynosi do 10 lat. Biorąc pod uwagę wydajność, barwnikowe ogniwo nie może niestety równać się z tradycyjnym ogniwem krzemowym, ale jego zalety jednoznacznie przemawiają za rozpowszechnieniem tego typu urządzeń na rynku. Półprzewodnik tlenkowy, jakim jest między innymi dwutlenek tytanu (TiO_2), w ogniwach DSSC tworzy anodę, na której są zaadsorbowane molekuly barwnika, absorbujące światło w zakresie widzialnym. Zdolność konwersji światła na energię elektryczną zależy od właściwości elektronowych półprzewodnika oraz barwnika jak również rodzaju ich połączenia. Kompatybilność komponentów wpływa na właściwości fotowoltaiczne materiału hybrydowego. Właściwego doboru barwników do konkretnego półprzewodnika można dokonać na drodze symulacji komputerowych ich właściwości elektronowych i optycznych. Określenie sposobu transferu elektronów między barwnikiem a półprzewodnikiem daje możliwość przemyślanego doboru komponentów fotowoltaicznych. W tym nurcie zagadnień podjęta przez mgra Oleksandra Korolevycha tematyka badawcza jest w mojej opinii z pewnością zgodna z trendami rozwojowymi związanymi z ogniwami DSSC.

Zakres pracy w ogólnym zarysie dotyczy komputerowego projektowania materiałów o specyficznych właściwościach strukturalnych, elektronowych i optycznych obejmujących nanomateriały TiO_2 domieszkowane jonami metali przejściowych oraz nową grupę sensybilizatorów o zmodyfikowanej strukturze ligandów kotwiczących, przeznaczonych do zastosowania w barwnikowych ogniwach słonecznych.

Opiniowana rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim, ma układ klasyczny i obejmuje właściwych 229 stron, zawiera łącznie 91 rysunków (wykresy, schematy) i 37 tablic, które wykonano

bardzo starannie. Praca składa się z 9 rozdziałów poczynawszy od Wprowadzenia (Rozdział 1) poprzez Dwutlenek tytanu jako struktura dla zastosowań fotowoltaiki (Rozdział 2), Sensybilizatory do zastosowań fotowoltaicznych w urządzeniach DSSC (Rozdział 3), Podstawy teoretyczne obliczeń chemii kwantowej (Rozdział 4), Tezy i hipotezy (Rozdział 5), Właściwości strukturalne i elektronowe materiałów na bazie TiO_2 (Rozdział 6), Właściwości strukturalne i elektronowe wybranych barwników dla zastosowań DSSC (Rozdział 7), Właściwości strukturalne i elektronowe wybranych hybryd barwnik/ TiO_2 (Rozdział 8), do Wniosków (Rozdział 9). Pod rozdziałami pracy Doktorant cytuje aż 335 pozycji literaturowych, wszystkie z czasopism naukowych o zasięgu międzynarodowym, opublikowane w ostatnim 10-leciu, ale także najnowsze, które ukazały się w latach 2020-2022. Świadczy to o bardzo skrupulatnie i sumiennie przygotowanym przeglądzie literaturowym z zakresu tematyki rozprawy doktorskiej. Natomiast, na początkowych 27 stronach rozprawy, numerowanych systemem rzymskim zamieszczono streszczenie pracy (również w języku polskim), wykaz skrótów i symboli stosowanych w dysertacji, wykazy publikacji współautorskich Doktoranta, jego uczestnictwa w konferencjach krajowych i międzynarodowych konferencjach przeprowadzonych w Polsce, a także informacje o uzyskanych przez niego grantach, nagrodzie oraz odbytych przez Doktoranta zagranicznych stażach naukowych.

W czterech pierwszych rozdziałach, mających charakter przeglądu literaturowego Doktorant zarysowuje obszar wiedzy, w którym realizowana była praca doktorska. W rozdziale 1 dysertacji Autor w sposób zwięzły i przejrzysty prezentuje informacje podstawowe na temat materiałów na ogniwa fotowoltaicznych, dokonuje klasyfikacji i krótkiej charakterystyki ogniw PV, ze szczególnym uwzględnieniem naturalnych materiałów stosowanych na anodę w ogniwach trzeciej generacji tj. barwników stosowanych jako sensybilizatory w DSSC. Doktorant wymienia kryteria jakie musi spełnić barwnik jako aktywator w DSSC oraz przedstawia warunki, jakie muszą być spełnione dla prawidłowej pracy ogniw PV.

W rozdziale 2 przedstawiono właściwości fizyko-chemiczne, wady i zalety dwutlenku tytanu tle innych tlenków metali stosowanych jako elektrody. Na podstawie badań literaturowych dokonano porównania dwóch struktur polimorficznych TiO_2 , rutylu i anatazu, ich paramentów strukturalnych (struktury krystalicznej, grupy przestrzennej, parametrów siatki krystalicznej) i elektronowych (struktury pasmowej, czasów życia wzbudzonych przez światło elektronów, ich ruchliwości w wybranych kierunkach krystalograficznych). W dalszej kolejności szczegółowo analizowano wpływ niestabilnej formy anatazu TiO_2 w postaci krystalicznej, przechodząc do analizy jego formy stabilnej, którą można uzyskać poprzez domieszkowanie struktury jonami metali przejściowych takimi jak cyrkonu (Zr), miedzi (Cu), manganu (Mn), niklu (Ni) i azotu (N) jak oraz niedoborami tlenu czy tytanu na jego właściwości strukturalne i PV. W końcowej części tego rozdziału w sposób bardzo krótki przybliżono różne formy nanostruktur TiO_2 i ich syntezy.

Rozdział 3 dotyczy opisu właściwości cząstek organicznych z centrum metalicznym lub bez będących aktywnych optycznie, które stosowane są jako sensybilizatory w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych. W tej części rozdziału w szczególności skupiono się na charakteryzacji kompleksów rutenu oraz barwników (cząsteczek organicznych) bez centrów metalicznych, zaadsorbowanych na fotoanodzie. W celu otrzymania ogniw o jak największej wydajności, przedstawiono kluczowe wymagania efektywnych sensybilizatorów barwnikowych jak im. in. ich stabilność, efektywną absorpcję światła wraz z opisem molekularnych stanów energetycznych HOMO i LUMO oraz roli sposobu zakotwiczenia barwników na powierzchni półprzewodnika tlenkowego pracującego jako fotoanoda. Scharakteryzowano na podstawie literatury właściwości fizykochemiczne, fotochemiczne i elektroniczne czterech kompleksów rutenu takich jak: cis-bis(izotiocyaniano)bis(2,2'-bipirydyloł-4,4'-dicarboksylano)-ruten (II) z dwoma ligandami tiocyjanianu (oznaczony jako cząsteczka N3), drugi związek TBA+ (oznaczony jako N719), powstały poprzez zastąpienie kwasu karboksylowego poprzez sól karboksylową, związek oznaczony jako Z907 w którym zmieniono kotwicę karboksylową na grupy hydrofobowe oraz czwarty związek oznaczony w pracy jako N749, w którym ligandy bipirydyłowe zastąpiono pochodnymi terpirydyłowymi z trzema ligandami tiocyjanowymi. Ze względu na problem z rozkładem ligandów tiocyjanianowych w w/w związkach analizowano jeszcze w tej grupie związków sensybilizator $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, oparty na tris – podstawionych kompleksach rutenu(II). Przedstawiono także właściwości spektroskopowe tych związków w różnych roztworach m. in. etanolu, acenotriniłu, kwasu siarkowego, dichlorometanu czy innych. Ze względu na fakt, że na transport elektronu wzbudzonego przez promieniowanie ma wpływ odległość pomiędzy atomem rutenu i kotwicą, w rozdziale tym przedstawiono również trzy kompleksy rutenu(II) oznaczono odpowiednio jako RuLp, RuLm i RuLo, zawierające odpowiednie pozycje chemiczne kotwicy COOH: para-, meta- oraz orto-. Szczegółowej analizy tych podstawień Doktorant dokonał w rozdziałach siódmym i ósmym dysertacji. W końcowej części rozdziału trzeciego Doktorant przedstawił

nowo zsyntezowany przy współpracy z grupą badawczą z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu kompleks dwóch pochodnych tris-bipirydył rutenu(II) połączonego grupą 3,5-diethynylbenzoesanem etylu (oznaczonego jako B1) oraz dwa podobne kompleksy różniących się posiadaniem dwóch kotwic zamiast jednej. Celem optymalizacji przeniesienia ładunku do anody, na podstawie przeprowadzonych badań komputerowych zapowiedziano w rozdziale 7 dysertacji szczegółową analizę różnych kotwic trzech kolejnych komercyjnych związków organicznych bez metali bazujących na indoline z trzema rodnikami R1, R2, R3 oznaczonymi jako D131, D102 i D149, mających zastosowania w PV.

W ostatnim rozdziale przeglądowym, mianowicie w rozdziale 4 przybliżono czytelnikowi metody obliczeniowe chemii kwantowej, które stanowią bardzo wydajne narzędzie badawcze we współczesnej fizyce. Korzystając z modelowania komputerowego, można przewidzieć zarówno właściwości fizyczne, jak i chemiczne wielu różnych materiałów. Ogólnie wszystkie metody chemii kwantowej opierają się na różnych podejściach do rozwiązywania równania Schrödingera dostarczając informacji o właściwościach fizykochemicznych układu atomowego. W początkowej części rozdziału przedstawiono metody *ab initio*, polegające na przybliżonym rozwiązywaniu równania Schrödingera bez dopasowywania używanego modelu do danych eksperymentalnych. Doktorant przedstawił równania Schrödingera bez czasu i z czasem, a następnie rozwinął tylko przybliżenia dla równania bez czasu. Przedstawił metodę Hartree-Focka, z przybliżeniem Borna-Oppenheimera, pozwalającą na przybliżone rozwiązanie równania Schrödingera dla układu wielu atomów czy cząsteczek. Opisał metodę funkcjonałów gęstości (DFT, z ang. Density Functional Theory), opartą na twierdzeniach Hohenberga-Kohna oraz praktyczną realizacją metody DFT, metodę Kohna-Shama. W celu określenia energii korelacyjno-wymiennej zaprezentowano kilka typów podejść – lokalne, jakim jest przybliżenie lokalnej gęstości (LDA), z uwzględnieniem zaniedbanej energii korelacji (metoda Slatera) oraz nielokalne, jak metodę gradientową (przybliżenie GGA) oraz klasyczną metodę hybrydową (potencjał B3LYP), jak i bardziej zaawansowany funkcjonał uwzględniający efekty dalekiego zasięgu (funkcjonał LC-BLYP). Ze względu na obecność metali w składzie obliczanych układów, przedstawiono metodę poprawki Hubbarda, zwaną potocznie „Hubbard-U”. Oprócz metod z pierwszych zasad jak i DFT, zaprezentowano również metody półempiryczne, znajdujące szerokie zastosowanie w chemii organicznej, gdzie cząsteczki zbudowane są z kilku typów atomów, co powoduje stosunkową łatwość parametryzacji. Metody te oparte są na formalizmie Hartree-Focka z częściowym lub całkowitym zaniedbywaniem nakładania orbitali (metoda INDO i CNDO) oraz inne ich modyfikacje takie jak AM1, PM3, PM6 i PM7, parametryzowane przy użyciu np. eksperymentalnych entalpii tworzenia, momentów dipolowych, czy parametrów geometrycznych przedstawiono w końcowej części rozdziału czwartego.

Dobra znajomość stanu wiedzy opartej o 191 pozycje dobrze dobranej literatury przedmiotu oraz aktualnej tematyki badawczej pozwoliła Autorowi dysertacji w rozdziale 5. „Teza i hipotezy pracy” sformułować następującą tezę: *„Struktury na bazie TiO₂ modyfikowane domieszkami i/lub wakansjami jak również sensybilizowane odpowiednimi barwnikami mają zastosowanie w DSSC. Aby wybrać najlepsze komponenty do zastosowań DSSC należy wyjaśnić mechanizm przenoszenia ładunku pomiędzy nimi”*. Dodatkowo postawił dwie hipotezy, które w wolnym tłumaczeniu brzmią: (1) *właściwe domieszkowanie nanostruktur półprzewodnikowych odpowiednimi jonami w miejscu niedoborów tlenowych zmniejsza wartość przerwy energetycznej materiału*, oraz (2) *sposób zakotwiczenia cząsteczki organicznej na powierzchni półprzewodnika ma decydujący wpływ na mechanizm fotokonwersji i transfer nośników ładunku w hybrydowych systemach fotowoltaicznych*, które starał się udowodnić realizując założone prace badawcze oraz interpretując uzyskane zależności teoretyczne, dodatkowo porównując je z wynikami uzyskanymi z eksperymentu. Świadczy to o bardzo dobrym poruszaniu się Doktoranta w zagadnieniach objętych dysertacją i oraz Jego przygotowaniu do rozwiązania postawionego problemu badawczego. Głównym celem pracy było stworzenie metodyki prowadzenia symulacji komputerowych pozwalających przewidywać właściwości elektronowe i optyczne materiałów hybrydowych na bazie barwnik rutenowy/nanostruktura TiO₂. Materiał badawczy został wytworzony w oparciu o nanomateriały dwutlenku tytanu domieszkowane jonami metali przejściowych (Zn⁴⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ i N²⁺), 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 barwnikowych. Moim zdaniem teza pracy została prawidłowo sformułowana. W przeprowadzonych w dysertacji badaniach przy wykorzystaniu metod symulacji kwantowo-chemicznych została udowodniona. Cel pracy został spełniony, metody pracy naukowej oraz zastosowane techniki obliczeniowe i eksperymentalne są adekwatne do zamierzonego celu.

Kluczowe dla rozprawy są rozdziały 6,7 i 8 prezentujące wyniki badań własnych mające na celu charakteryzację właściwości strukturalnych i elektronowych wybranych struktur tlenku tytanu metodami chemii

kwantowej. W rozdziale 6 przedstawiono teoretyczne wyniki symulacji komputerowych w celu przewidzenia właściwości elektronowych struktury stechiometrycznej i niestechiometrycznej α - TiO_2 występujących w formie objętościowej. Utworzono niestechiometryczny α - TiO_2 w formie struktury anatazu z niedoborem tlenowym i niedoborami tytanu. Zbadano również wpływ domieszek atomów takich jak Zr, Ni, Mn, Cu i N na właściwości elektronowe polimorficznej struktury anatazu. Jony odpowiednich domieszek wybrano na podstawie prowadzonych badań eksperymentalnych, we współpracy z grupą badawczą z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obliczono wszystkie parametry strukturalne i elektronowe pierwotnego tlenku tytanu celem znalezienia najlepszej metody obliczeniowej służącej do odtworzenia danych uzyskanych w eksperymencie. Obliczenia wykonano przy użyciu pakietu symulacyjnego Vienna, a równania Kohn-Sham rozwiązano przy użyciu metody PAW. Relaksacje struktury (tj. relaksacje parametrów komórki, objętości i pozycji atomów) wykonano przy użyciu funkcjonału Perdew-Burke-Ernzerhafa (PBE), stosując korektę dyspersji dalekiego zasięgu wprowadzoną przez Grimme. Opracowano metodę obliczeń DFT celem przewidzenia właściwości strukturalnych i elektronowych materiałów półprzewodnikowych przy wykorzystaniu odpowiednich poprawek Hubbarda (poprawki na parametry U i J). Ten fakt, uważam za niezmiernie istotny element pracy, gdyż dało to Doktorantowi możliwość mapowania właściwości fizykochemicznych półprzewodnikowych materiałów tlenkowych w formie objętościowej, co w wielu doniesieniach literaturowych było dotychczas nieosiągalne. Znalaziono również odpowiednie parametry Hubbarda charakteryzujące strukturę i parametry elektronowe kryształów anatazu TiO_2 domieszkowanych jonami $\text{M}=\text{Zr}^{4+}$, Ni^{2+} , Mn^{2+} i jonami Cu^{2+} oraz towarzyszące im niedobory tlenowe $\text{v}(\text{O})$, które są kluczowe dla tego typu materiałów. Udowodniono, że $\text{v}(\text{O})$ stanowią główną przyczynę pojawienia się dodatkowego poziomu energii w pasmie wzbronionym TiO_2 . Na podstawie uzyskanych wyników z eksperymentu i obliczeń kwantowo-chemicznych, stwierdzono, że domieszki Zr stabilizują zarówno anatazowy TiO_2 w postaci cienkiej warstwy jak i kryształu oraz generują wakanse tlenowe, co sprzyja fotoprzewodnictwu. Udowodniono, że modyfikacja TiO_2 jonami M (z wyjątkiem Zr) tworzy dodatkowe poziomy energetyczne w obszarze pasma wzbronionego. Utworzone poziomy donorowe mogą wzmacniać transfer ładunku pomiędzy barwnikiem organicznym i półprzewodnikiem w urządzeniach DSSC. Struktury otrzymane na bazie TiO_2 zbadano także z punktu widzenia mobilności ładunku. Stwierdzono, że wzrost w dyspersji energetycznej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa spowodowany na skutek domieszkowania jonami Ni wspiera mobilność elektronów w układach opartych na bazie $\text{TiO}_2:\text{Ni}^{2+}$. Natomiast w przypadku spłaszczonej struktury poziomu donorowego $\text{TiO}_2:\text{Cu}^{2+}$ maleje ruchliwość ładunku. Wykazano również, że domieszki Mn tworzą poziom akceptorowy w pasmie wzbronionym TiO_2 . Tworzenie dodatkowych poziomów energii w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego prawdopodobnie nie usprawnia procesu przenoszenia ładunku w systemach DSSC opartych na $\text{TiO}_2:\text{Mn}^{2+}$. Wykazano, że energia pasma wzbronionego jest większa dla nanostruktur niż ma to miejsce w przypadku materiałów w formie objętościowej. Wykonane kwantowe obliczenia chemiczne dla TiO_2 w postaci cienkich warstw wykazały, że ruchliwość elektronów maleje na powierzchni półprzewodników. Dodatkowo stwierdzono, że ruchliwość elektronów i dziur w kierunku prostopadłym do powierzchni jest bardzo niska.

W części końcowej rozdziału 6 przedstawiono wyniki eksperymentalne badań strukturalnych i optycznych dla czterech nanowarstw TiO_2 osadzonych na podłożu krzemowym i szklanym borokrzemowym, w postaci bez domieszek oraz domieszkowanych jonami cynku, manganu i niklu. Badania te, jak i syntezę nanowarstw TiO_2 , Doktorant wykonał samodzielnie w ramach odbytego stażu na Uniwersytecie La Mans, we Francji.

W rozdziale 7 zaprezentowano badania komputerowe właściwości elektronowych i optycznych wybranych cząsteczek opartych na rutenie oraz komercyjne pochodne indoliny oznaczone jako D102 i D149, a uzyskane wyniki obliczeń teoretycznych porównano z danymi eksperymentalnymi. Obliczenia przeprowadzono dla barwników z rutenem posiadających jedną lub dwie grupy donorowe oznaczone jako $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ oraz grupy funkcyjne $-\text{COOH}$ występujące w postaci kotwicy. Aby właściwie zamodelować cząsteczki $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, stabilizowano je dwiema cząsteczkami heksafluorofosforanu (oznaczonymi jako $(\text{PF}_6^-)_2$) celem znalezienia najlepszej metodologii przewidywania jego struktury oraz obliczenia właściwości elektronowych i optycznych. Dla optymalizacji geometrii takich układów wybrano program Gammess, a obliczenia stanów wzbudzonych przeprowadzono w pakiecie programu Gaussian. Obliczenia właściwości elektronowych badanych cząsteczek przeprowadzono dla zoptymalizowanych struktur przy zastosowaniu metod *an initio* i DFT z wykorzystaniem funkcjonałów B3LYP i LC-BLYP. Właściwości optyczne cząsteczek otrzymano metodami zależnymi od czasu, tj. funkcjonałów gęstości (ang. TD-DFT) oraz Hartree-Fock (TD-HF). Energie wzbudzenia i siłę oscylatorów obliczono

stosując iteracyjną metodę Davidsona. Analogicznie, tymi samymi metodami przeprowadzono obliczenia właściwości elektronowych i optycznych trzech kompleksów rutenu(II) (RuLp, RuLm i RuLo), zawierających odpowiednie pozycje chemiczne kotwicy COOH: para-, meta- oraz orto-. Geometrię cząsteczek RuLp, RuLm i RuLo optymalizowano zarówno w środowisku próżni jak i heksafluorofosforanu (PF₆)₂. Dla tych kompleksów, z i bez stabilizatora (PF₆)₂ wyznaczono odległości pomiędzy atomem Ru a N atomami przy użyciu metody DFT/B3LYP-LANL2DZ. Wszystkie barwniki studiowano jako izolowane molekuły w środowisku próżni, ze stabilizatorem (PF₆)₂ oraz roztworze DMF. W wyniku przeprowadzonych obliczeń wykazano, że zmiana otoczenia grupy –COOH z meta lub ortoizomeru w pozycję para poprawia separację ładunków zachodzących pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO badanych barwników. W konsekwencji pozwala tworzyć wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku (ICT) występujący w barwnikach serii para i może ułatwić wstrzyknięcie elektronów z fotowzbudzonego barwnika do pasma przewodnictwa TiO₂. Stwierdzono, że pozycja orbitalu LUMO w grupie –COOH sprzyja przeniesieniu ładunku z cząsteczki barwnika do materiału półprzewodnikowego. Wskazano, że cząsteczki RuLp oraz barwniki B2 i B3 zostały ocenione jako najbardziej obiecujące dla ogniw słonecznych.

Wyznaczone metodami chemii kwantowej wybrane właściwości strukturalne jak i optyczne materiałów hybrydowych opartych na barwnik/TiO₂ oraz porównanie ich z danymi otrzymanymi z eksperymentu zaprezentowano w rozdziale 8. Obliczenia przeprowadzono dla bardzo dużych układów cząsteczek i klastrów. W badaniach skupiono się na cząsteczkach grupy Bx posiadających jedno centrum trisbipirydynowe w molekułe oraz barwniki dendrymerowe RuLm i RuLo, zawierające po dwa centra trisbipirydynowe, które przyłączano do klastrów (TiO₂)₂₈H₁₅ celem zbadania ich wydajności w ogniwach DSSC. Połączenia chemiczne tych układów stanowiły główny temat badań. W konsekwencji rozważano następujące połączenia: pojedyncze połączenie pomiędzy barwnikiem a klastrem (Typ 1), podwójne połączenie z jedną uprzywilejowaną kotwicą –COOH (Typ 2) oraz silne podwójne połączenie (Typ 3). Struktury z wymienionymi wyżej połączeniami chemicznymi użyto do budowy struktury Bx/TiO₂)₂₈H₁₅. Właściwości elektronowe obliczono przy użyciu metody półempirycznej TD/PM6, która jak wykazano w rozdziale 6 może być użyta do przewidywania takich własności w przypadku klastrów TiO₂. Stwierdzono, że wiązania typu 1 w porównaniu do wiązań typu 2 oraz typu 3 występujące pomiędzy cząsteczką Bx i klastrem TiO₂ zapewniają najbardziej efektywny transfer ładunku pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem. Przeanalizowano stabilność powstałych układów hybrydowych oraz ilościowy transfer ładunku między komponentami hybryd. Stwierdzono, że pojedyncze wiązanie typu 1 w porównaniu do podwójnych połączeń typu 2 i 3 tworzy najbardziej stabilne struktury hybrydowe oparte na cząsteczkach Bx. Najlepszą wydajność transferu ładunku z barwnika do półprzewodnikowej struktury wynoszącą 13.7% otrzymano dla molekuły B3, połączonej z półprzewodnikową anodą za pomocą kotwicy typu 1. Podobną wartość transferu ładunku otrzymano dla hybrydy RuLp(TiO₂)₂₈H₁₅. Pokazano, że wymiana π - łącznika etylowego na fenyłowy w barwniku powoduje osłabienie zdolności wewnątrzcząsteczkowej transmisji elektronów, ale zwiększą czas życia ładunków swobodnych, co ma pozytywny wpływ na działanie ogniw DSSC. Pomiar eksperymentalne przeprowadzone grupą Profesora Zalasa z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu potwierdziły, że cząsteczki B3 i RuLp wydają się być najbardziej wydajne dla konwersji światła słonecznego na energię elektryczną dla zastosowań w DSSC. Podsumowując, wykorzystując metody symulacji komputerowych oraz wyniki badań eksperymentalnych wyjaśniono mechanizm transferu elektronów w badanych układach. Stwierdzono również, że główny wkład do procesów fotokonwersji mają przejścia dwuetapowe barwnik/półprzewodnik.

Dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie czy stylistyczne, których nie będę tutaj przedstawiać. Według recenzenta, zabrakło zebrania i przedstawienia wszystkich badanych materiałów w jednym miejscu pracy np. nazwanym jako materiał badań. Przedstawianie badanych materiałów w poszczególnych rozdziałach pracy, trochę utrudnia studiowanie dysertacji. W rozdziale 4 dotyczącym stosowanych metod chemii kwantowej, często brakuje cytacji równań matematycznych zaczerpniętych z literatury przedmiotu. W tym samym rozdziale 4 zabrakło opisu metod czasowo-zależnych tj. podejścia Hartree-Focka (TD-HF) oraz podejścia funkcjonałów gęstości (TD-DFT). Proszę aby na obronie Doktorant omówił na czym polegają te dwa podejścia. W podrozdziale 6.4 przedstawiono warstwy TiO₂ otrzymane metodą rozpylania jonowego przy wysokiej częstotliwości diod czy triod (z ang. rf-sputtering). Jaką wartość częstotliwości zastosowano w tej metodzie i czym podyktowany był wybór tej metody osadzania warstw na podłożu? Ponadto warstwy te domieszkowano jonami wybranych metali w ilości 6.25 mol% przy użyciu odpowiednich tlenków. Dlaczego wybrano taki stopień domieszkowania? Jaki wpływ na wydajność stosowanych ogniw miałyby mniejsze lub większe wartości tych domieszek? Czy w badaniach wstępnych analizowano to zagadnienie?

Moje powyższe uwagi nie mają istotnego, zwłaszcza niekorzystnego wpływu na jakość opiniowanej pracy doktorskiej. Doktorant wykazał się bardzo wysokim poziomem kompetencji metodycznych w wykonywaniu

badani naukowych, a zwłaszcza w wykonanych obliczeniach komputerowych, analizą i interpretacją uzyskanych wyników, dotyczących badań z zakresu fizyki ciała stałego. Obliczenia zostały wykonane z dużą dbałością o szczegóły numeryczne i zbieżność. Uzyskane przez niego wyniki są oryginalne i istotne z praktycznego punktu widzenia. Uzupełniają obecny stan wiedzy dotyczący procesów transferu ładunku w ogniwach barwnikowych. Doktorant jest współautorem 4 opublikowanych prac z bazy JCR, każda za 140 pkt wg. listy czasopism punktowanych ogłoszonej przez MEiN: dwóch w Materials i po jednej w czasopismach takich jak: Solar Energy Materials and Solar Cells i Applied Surface Science, oraz piątej publikacji za 200 pkt. wysłanej do druku w czasopiśmie Nature Communications. Wybór publikowania przez Doktoranta uzyskanych wyników swoich badań w renomowanych, międzynarodowych, wysoko punktowanych czasopismach naukowych oraz mających wysoki czynnik wpływu (IF w zakresie od 3.748 – 17.694) świadczy o Jego dojrzałości naukowej. Wyniki swoich badań prezentował w formie posteru na międzynarodowej konferencji przeprowadzonej w 2019 r. w Zakopanem, na której to uzyskał nagrodę „za najlepszy poster prezentowany na konferencji”, oraz w postaci ustnych komunikatów na trzech konferencjach krajowych. Doktorant był wykonawcą w grancie pt. „Photoactive hybrid structures for photovoltaic applications” uzyskanym przez jego promotora Panią prof. Małgorzatę Makowską-Janusik w programie OPUS nr 2017/25/B/ST8/01864 finansowanym przez NCN oraz stypendystą programu SSHN (BGF SSHN 2022 Campus France 126699Z), w ramach którego odbył dwumiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie La Mans we Francji. W ramach tego ostatniego projektu, jak i dwóch kolejnych stypendiów uzyskanych w ramach programu Erasmus+ oraz międzynarodowej wymiany kandydatów, doktorantów i pracowników nauki, przebywał łącznie 5 miesięcy (odpowiednio w 2019 i 2022 r.) na zagranicznych stażach naukowych na Uniwersytecie w La Mans we Francji, na których realizował badania naukowe do swojej pracy doktorskiej.

Podsumowując niniejszą recenzję opiniowanej pracy doktorskiej Pana mgra Oleksandra Korolevycha pod tytułem „**Photoactive hybrid structures based on TiO₂ for photovoltaic applications – a computational approach**” wykonanej pod opieką Promotora Pani prof. dr hab. Małgorzaty Makowskiej-Janusik w dyscyplinie naukowej „Nauki Fizyczne” i ogólnie oceniając pozytywnie całokształt dokonań Doktoranta jednoznacznie stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami), wobec czego wnioskuję o dopuszczenie Pana mgra Oleksandra Korolevycha do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz nadanie tej pracy doktorskiej wyróżnienia.

Kontynuacja opinii