



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

Prof. dr hab. Maria Kamińska
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa
tel. (022) 55 32 767

WYDZIAŁ
FIZYKI

Warszawa, 29 grudnia 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Dariusza Augustowskiego
pt. „New methods of preparing third generation solar cells”**

Niniejsza recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Dariusza Augustowskiego pt. „New methods of preparing third generation solar cells” dokonana została biorąc pod uwagę Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Zgodnie z tą Ustawą wymogi co do rozprawy doktorskiej, obowiązujące Doktoranta i w szczególności odnoszące się do jego przypadku są według art. 187 następujące:

1. „ Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.....”
2. „Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej...”
3. „Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, ...”
4. „Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim, a do rozprawy doktorskiej przygotowanej w języku obcym również streszczenie w języku polskim....”

W przedstawionej recenzji ustosunkuję się do tych wymogów.

Rozprawa doktorska pana mgr. Dariusza Augustowskiego ma formę pracy pisemnej, w której Autor opisał swoje osiągnięcia naukowe o realnym potencjale wdrożeniowym. Doktorant wykonywał swoją pracę doktorską w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki, pod opieką Prof. dr. hab. Jakuba Rysza z Uniwersytetu Jagiellońskiego i Dr. Pawła Kwaśnickiego z ML System S.A..

Praca badawcza Doktoranta jest z zakresu nauk fizyko-chemicznych i materiałowych, zastosowanych w obszarze dotyczącym jednej z najistotniejszych potrzeb współczesnego świata – ekologicznych, wydajnych i tanich źródeł energii. Podjęte przez pana mgr. Dariusza Augustowskiego prace badawcze przedstawione w rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład do rozwoju technologii ogniw słonecznych III generacji, tzw. ogniw barwnikowych, znanych również pod nazwą ogniw Gratzela, od nazwiska ich twórcy prof. Michaela Gratzela. Ogniwa barwnikowe są cienkie, elastyczne, relatywnie łatwe do wykonania i od ponad dwudziestu lat są przedmiotem zainteresowania badaczy. Ich dużą zaletą jest dobra praca również w warunkach słabego oświetlenia. W obecnej chwili największe zainteresowanie wzbudza zastosowanie ogniw barwnikowych w fotowoltaice zintegrowanej z budownictwem oraz w Internecie Rzeczy, w tym urządzeniach pracujących przy oświetleniu wewnątrz budynku. Na chwilę obecną udział ogniw barwnikowych w rynku fotowoltaicznym jest jednak bardzo mały. Wynika to przede wszystkim z problemów z używaniem ciekłego elektrolitu, który jest niepraktyczny do zastosowań komercyjnych ze względu na wysoką prężność par. Jest też kilka innych niedoskonałości tych ogniw, nad którymi pracują badacze w wielu ośrodkach światowych. Badania prowadzone w ramach recenzowanego doktoratu wpisują się zatem w bardzo aktualny nurt prac prowadzonych w zakresie fotowoltaiki.

W rozprawie doktorskiej pana mgr. Dariusza Augustowskiego, napisanej w języku angielskim, znajdujemy kolejno:

1. Streszczenie pracy w języku angielskim i polskim (spełnione wymaganie ustawowe).
2. Rozdział 1. Wstęp, w którym Autor przedstawia motywację dla podjętych badań – potrzeby ludzkości dotyczące energii, możliwości fotowoltaiki oraz problemy III generacji ogniw słonecznych, które podjął w pracy doktorskiej.
3. Rozdział 2. Opis działania ogniw barwnikowych oraz zastępczego obwodu elektrycznego ogniw słonecznych.
4. Rozdział 3. Opis materiałów używanych w konstrukcji ogniw barwnikowych i procedury konstrukcji ogniwa.
5. Rozdział 4. Opis stosowanych technik eksperymentalnych w prowadzonych badaniach. To omówienie, choć zawiera kilka błędów podanych poniżej, jest ładnie skonstruowane, z rysem historycznym.

6. Rozdział 5. Poświęcony jest on pierwszemu osiągnięciu Doktoranta, a mianowicie poprawie sprawności ogniw barwnikowych dzięki zastosowaniu wysokoreaktywnego gazu – ozonu do usuwania resztek pozostałości organicznych z warstwy mezoporowanego TiO_2 . Autor szczegółowo opisuje przygotowanie warstwy czyszczonej oraz referencyjnej, jak również wyniki badań obu rodzajów warstw z zastosowaniem szerokiego spektrum celnych technik eksperymentalnych. Wyniki te wskazują jednoznacznie, że zastosowana metoda doprowadziła do oczyszczenia powierzchni TiO_2 bez naruszenia objętościowych właściwości tego materiału. Autor wnioskuje również o zwiększeniu zaadsorbowanego barwnika na tak oczyszczonej powierzchni. Na koniec pokazuje charakterystyki prądowo-napięciowe ogniw uzyskanych z warstwą oczyszczoną i referencyjną, które wskazują na ponad 25% wzrost sprawności zmodyfikowanego ogniwa. Wyniki tych badań opublikowane zostały w pracy:

Dariusz Augustowski, Maciej Gala, Paweł Kwaśnicki and Jakub Rysz, Efficiency Boost in Dye-Sensitized Solar Cells by Post-Annealing UV-Ozone Treatment of TiO_2 Mesoporous Layer, *Materials* 14(16), 4698 (2021), IF=3.75

7. Rozdział 6. Poświęcony jest on drugiemu osiągnięciu Doktoranta, a mianowicie poprawie sprawności ogniw barwnikowych dzięki nałożeniu warstwy TiO_2 na podłożu FTO metodą sputteringu magnetronego. Zadaniem tej warstwy jest blokowanie ruchu wstecznego elektronów z FTO do elektrolitu. Sam pomysł stosowania warstwy blokującej elektrony nie jest oryginalny, ale Autor zaproponował konkretny materiał i technologię jego nałożenia, dobrze to argumentując między innymi skalowalnością metody. Przedstawił szeroką charakteryzację otrzymanej warstwy i pokazał wzrost sprawności zarówno małych ogniw laboratoryjnych, jak i ogniw zwiększonych. Wyniki tych badań opublikowane zostały w pracy:

Dariusz Augustowski, Paweł Kwaśnicki, Justyna Dziedzic and Jakub Rysz, Magnetron Sputtered Electron Blocking Layer as an Efficient Method to Improve Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *Energies* 13(11), 2690 (2020), IF=3.25

8. Rozdział 7. Poświęcony jest on trzeciemu osiągnięciu Doktoranta, a mianowicie opracowaniu nowatorskiej skalowalnej technologii do wytwarzania nanocząstek platyny. Technologię tę Autor nazywa metodą poziomego zanurzeniowego osadzania elektrolitycznego nanocząstek platyny i pokazał jej zastosowanie w wytwarzaniu barwnikowych ogniw słonecznych, konkretnie w celu naniesienia nanocząstek platyny na

elektrodę katodową dla katalizowania odwracalnej reakcji redox w elektrolicie ciekłym. Zaproponowana metoda nie wymaga wysokotemperaturowego wygrzewania, jest tańsza i szybsza niż tradycyjnie stosowana metoda sitodruku z zastosowaniem pasty platynowej. Autor przeprowadził badania morfologii i stopnia pokrycia powierzchni FTO nanocząstkami platyny w zależności od wielkości prądu elektrodepozycji i porównał z wynikami dla materiałów uzyskanych z zastosowaniem pasty. Pokazał wzrost właściwości katalitycznych ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni FTO platyną. Na koniec skonstruował ogniwa i tu okazało się, że istnieje optymalny stopień pokrycia nanocząstkami platyny, dla którego ogniwo wykazuje maksimum sprawności. Jest to związane z optymalizowaniem pracy wyjścia dla FTO, która zmienia się ze stopniem pokrycia platyną.

Wyniki tych badań zgłoszone zostały do druku w postaci pracy:

Dariusz Augustowski, Maciej Michalik, Jakub Wilgocki-Ślęzak, Paweł Kwaśnicki and Jakub Rysz, Scalable Method for Horizontal-Dipping Electrodeposition of Platinum Nanoparticles in Application to Dye-Sensitized Solar Cells i są dostępne pod adresem: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4097923>

9. Rozdział 8. Poświęcony jest on czwartemu osiągnięciu Doktoranta, a mianowicie konstrukcji ogniw barwnikowych o wymienionym elektrolicie ciekłym na polimerowe elektrolity żelowe opracowane w Wojskowym Instytucie Techniki Inżynierskiej. Wytworzone laboratoryjnych rozmiarów ogniwa wykazały dla jednego z zastosowanych elektrolitów żelowych sprawność nawet wyższą od typowych osiąganych dla elektrolitu ciekłego. Autor pokazał, że elektrolit ten pracuje również dobrze w ogniwach o większych powierzchniach. Przeprowadził też testy starzeniowe, które dały bardzo dobre wyniki.

Wyniki tych badań opublikowane zostały w pracy:

K.A. Bogdanowicz, D. Augustowski, J. Dziedzic, P. Kwasnicki, W. Malej and A. Iwan, Preparation and Characterization of Novel Polymer-Based Gel Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells Based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and poly(acrylonitrile-co-butadiene) or poly(dimethylsiloxane) bis(3-aminopropyl) Copolymers, *Materials* 13(12), 2721 (2020), IF=3.75

10. Rozdział 9. Autor opisuje w nim potencjał aplikacyjny swoich osiągnięć pracy doktorskiej. Przedstawia między innymi fotografie zbudowanych w ML System urządzeń technologicznych do poziomego zanurzeniowego osadzania elektrolitycznego

nanocząstek platyny na małych i dużych podłożach. Nie jest jednak jasne, jak duży był wkład Doktoranta w konstrukcję tych urządzeń.

11. Podsumowanie osiągnięć pracy doktorskiej.

11. Bogatą bibliografię, zawierającą 196 dobrze dobranych pozycji.

Otrzymany przez mnie egzemplarz pracy doktorskiej zawiera jeszcze inne elementy, jak Spis używanych w pracy skrótów i symboli, co jest bardzo wygodne dla czytelnika, czy osiągnięcia publikacyjne, patentowe i konferencyjne Doktoranta.

Najważniejszym osiągnięciem pracy doktorskiej pana mgr. Dariusza Augustowskiego jest moim zdaniem opracowanie nowatorskiej metody depozycji nanocząstek platyny. Metoda ta jest relatywnie prosta i tania (zużywa mało materiału, nie wymaga wygrzewania wysokotemperaturowego). Pozwala na łatwe sterowanie wielkością pokrycia substratu. Może być interesująca nie tylko dla zastosowań w ogniwach barwnikowych, ale również w strukturach stosowanych do katalizy (platyna jest najlepszym znanym nam katalizatorem), powłokach antybakteryjnych, czy w zastosowaniach plazmowych platyny. Być może Autor myśli też o zastosowaniu tej technologii w stosunku do depozycji innych metali przy użyciu innego prekursora.

Nie chcę też umniejszać innych osiągnięć Doktoranta, przedstawionych przy omawianiu zawartości pracy doktorskiej, a dotyczących metody czyszczenia ozonowego mezoporowatego TiO_2 , wprowadzenia warstwy TiO_2 blokującej elektrony, czy też bardzo istotnego osiągnięcia w konstrukcji ogniw barwnikowych z zastosowaniem elektrolitu żelowego. Są one kluczowe dla poprawy technologii ogniw barwnikowych. W szczególności to ostatnie osiągnięcie jest ważne dla przyszłości ogniw barwnikowych, zmagających się z problemem ciekłych elektrolitów, ale tutaj część chwały należy się zespołowi pani prof. dr. hab. Agnieszki Iwan z Wojskowego Instytutu Techniki Laboratoryjnej, który opracował technologię badanych przez doktoranta elektrolitów żelowych.

Omówione powyżej osiągnięcia pana mgr. Dariusza Augustowskiego stanowią znaczący wkład do rozwoju ogniw barwnikowych i nie mam żadnej wątpliwości, że wyniki Jego pracy zostaną z powodzeniem wykorzystane w firmie ML System, a może również i przez innych producentów ogniw.

Praca doktorska pana mgr. Dariusza Augustowskiego napisana jest dobrym i zrozumiałym językiem angielskim. Znalazłam kilka mało znaczących uchybień językowych, a pracę czyta się ogólnie bardzo dobrze. Świadczy to też o talencie dydaktycznym Doktoranta. Szata graficzna pracy jest bardzo dobra. Jedynie miałam kłopot z odczytaniem skali na obrazach SEM na stronach 8 i 9.

Poniżej wyliczam niektóre z drobnych błędów znalezionych w pracy:

Abstract linijka 22 – chodzi raczej o pastę tytanową, a nie platynową;

str. 2 linijka 3 – zamiast „globally” powinno być „annually”;

str. 3 linijka 4 - słowo „rate” jest niewłaściwe;

str.4 linijka 8 – w miejscu „ten” powinno być „then” ;

str. 4 linijka 28 – w miejscu „behave”, powinno być „preserve, keep”;

str.4 linijka 31 – należy podać w którą stronę HOMO powinno być dalekie od pasma walencyjnego;

str.5 Rys. 2.1 – ten diagram wymaga opisu – gdzie poziom próżni, a skoro są konkretne materiały, to dobrze byłoby opisać liczbowo oś energii i w podpisie podać, że przedstawiono pasma walencyjne i pasma przewodnictwa;

str.6 wzór (2.2) – wzór jest błędny. Ponadto powinno być napisane, że dotyczy on ogniwa nieoświetlonego;

str.6 linijka 6 od dołu - w miejscu „factors”, powinno być „components”;

str.11 linijka 2 od dołu - w miejscu „are”, powinno być „is”;

str.12 Rys. 3.5b – strzałki przy jonach jodowych powinny być w odwrotnych kierunkach;

str.15 linijka 5 od dołu - w miejscu „up to”, powinno być „down to”;

str.18 linijka 4 – energia 0.2 eV wygląda dziwnie mała!

str.21 linijka 1 od dołu – powinien być odwrotny stosunek, zgodnie zresztą z następującym po opisie wzorem (4.4);

str.22 linijka 8 – analogiczny zarzut jak wyżej, tylko dotyczy wzoru (4.5);

str. 22 – tu jest omawiana absorbancja, dalej w pracy omawiana jest absorpcja – warto byłoby podać wzajemne relacje, co więcej rozważania są poprawne dla próbek nie odbijających światła – powinno być to zaznaczone lub obowiązują inne wzory;

str.22 linijka 9 od dołu - nie jest tak, że molekula absorbuje światło i potem osiąga stan wzbudzony, jest tak, że molekula absorbując światło przechodzi do stanu wzbudzonego;

str.25 linijka 3 i w innych miejscach pracy – mówienie, że drgania to nie jest wzbudzenie molekuly, ale wiązań chemicznych, nie jest najważniejszym językiem – wiązania to oddziaływania kulombowskie, zaś molekula ulega wzbudzeniu też i dla niskich energii promieniowania elektromagnetycznego: jej atomy drgają wokół położenia równowagi;

str. 27 – przy omówieniu efektu Ramana Doktorant zapomniał o tzw. rezonansowym efekcie Ramana, gdzie proces odbywa się z pośrednictwem realnego stanu;

str.28 linijka 13 – wygodna jest referencyjna próbka nie „high purity”, ale taka, która ma dobrze wyznaczoną koncentrację śledzonej domieszki przy pomocy innej techniki – wtedy daje się wyznaczyć profile koncentracji badanej próbki z dużą precyzją;

str.30 linijka 12 – powinien być odwrotny stosunek, zgodnie zresztą z następującym po opisie wzorem (4.15);

str.30 rys. 4.16 – brak w tekście odniesienia do tego rysunku;

str.31 linijka 7 od dołu – CPD nie jest potencjałem, jest różnicą potencjałów;

str.40 linijka 2 – omawianych tu pików nie widać na rys.5.6

str.40 linijka 9 od dołu – zastosowanie wzoru z pierwiastkiem ma uzasadnienie dlatego, że przerwa energetyczna TiO_2 w fazie Anatase jest przerwą skośną – powinno być to napisane, gdyby była przerwą prostą należałoby stosować inny wzór (z kwadratem);

str.41 rys. 5.8 nie ma odniesienia w tekście;

str.42 rys.5.9 i jego opis w tekście – osobiście nie widzę dramatycznego wzrostu absorpcji barwnika, a przynajmniej nie takiego, który odpowiadałby za ponad 25 % wzrostu sprawności (wzrost prądu o 20%). Bardziej przekonujący jest SIMS, ale też nie widać dramatycznego wzrostu koncentracji barwnika. Chyba jednak głównym powodem poprawy sprawności jest zlikwidowanie konieczności tunelowania przez „brudy organiczne” między TiO_2 a barwnikiem, a nie wzrost zawartości barwnika;

str.43 rys. 5.10 nie ma odniesienia w tekście;

str. 66 Tabela 7.11. – dla pełnego obrazu przydałyby się jeszcze wartości oporu równoległego;

str. 67 i dalsze – zbyt uboga dyskusja zmiany pracy wyjścia FTO w funkcji pokrycia nanocząstkami platyny. Wyraźnie widać, że przy pewnym pokryciu ta praca jest już za duża i elektrony w FTO nie mają korzyści energetycznej, aby przechodzić do roztworu w celu redukcji jonów jodowych. Stąd bierze się najpierw wzrost, a potem spadek sprawności ogniw w funkcji pokrycia FTO.

Te drobne uchybienia nie zmieniają mojego bardzo pozytywnego zdania o całości pracy doktorskiej, która przedstawia znaczącą wartość, zarówno naukową, jak i aplikacyjną.

Zaprezentowany przez Doktoranta dorobek publikacyjny obejmuje 3 prace w czasopismach o wysokim tzw. Impact Factor, powyżej 3. Dodatkowo, jeszcze jedna publikacja jest zgłoszona do druku. Publikacje są wieloautorskie, ale w trzech z nich mgr Dariusz Augustowski jest pierwszym autorem, zaś w jednej drugim ze zrozumiałych względów, jako że to nie On opracował formułę elektrolitu żelowego. Ponadto jest jednym z autorów patentu dotyczącego już nie obszaru pracy doktorskiej, ale wytwarzania warstw aktywnych polimerowych urządzeń optoelektronicznych. Taki dorobek jest dobry jak na etap kariery naukowej Doktoranta.

Podsumowując recenzję uważam, że przedstawiona mi praca doktorska pana mgr. Dariusza Augustowskiego, przygotowana pod opieką promotorów Prof. dr. hab. Jakuba Rysza z Uniwersytetu Jagiellońskiego i Dr. Pawła Kwaśnickiego z ML System S.A. **stanowi oryginalne rozwiązanie problemów naukowych dotyczących czterech aspektów technologii ogniw barwnikowych.** Jest równocześnie **oryginalnym rozwiązaniem w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej** – Doktorant wykazał możliwość zastosowania opracowanych przez Niego rozwiązań w wielkoskalowej produkcji ogniw. Autor wniósł istotny wkład w poprawę technologii ogniw barwnikowych. W oparciu o swoje prace eksperymentalne i rozważania teoretyczne dokonał optymalizacji niektórych etapów konstrukcji ogniw, wykazując się głęboką wiedzą oraz zrozumieniem odpowiednich procesów fizyko-chemicznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że **Doktorant zaprezentował ogólną wiedzę teoretyczną, umiejętności technologiczne i eksperymentalne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w zakresie fizyki i chemii materiałowej.** Jego praca doktorska spełnia zatem warunki stawiane pracom doktorskim, podane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Co więcej, wysoko należy ocenić osiągnięcia Doktoranta w zakresie prac wdrożeniowych (skalowalne procesy osadzania nanocząstek platyny, nanoszenia TiO_2 metodą sputteringu magnetronowego, czyszczenie mozoporowatego TiO_2 ozonem, czy prace w kierunku zastosowań elektrolitów żelowych zamiast utrudniających masową produkcję elektrolitów ciekłych), co jest spełnieniem warunkiem realizowanego przez Niego doktoratu w ramach

Programu „Doktorat Wdrożeniowy”. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie pana mgr. Dariusza Augustowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Kamińska', written in a cursive style.

Maria Kamińska