

Dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
Tel: 12 662 22 66
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

OCENA

**pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Zarębskiej zatytułowanej
„Wytwarzanie i badanie układów hybrydowych do zastosowania w ogniwach
słonecznych z półprzewodnikowym materiałem uczulającym”**

Zakres tematyczny pracy:

Praca doktorska Pani mgr Kamili Zarębskiej dotyczy intensywnie eksplorowanego w ostatnim dziesięcioleciu zagadnienia kontrolowanej syntezy i opisu właściwości nowych materiałów, w tym szczególnie materiałów o rozmiarach nanometrycznych opartych na półprzewodnikach. Olbrzymie zainteresowanie nanomateriałami nie ominęło półprzewodnikowych nanodrutów i nanocząstek, jako obiecujących materiałów o unikalnych właściwościach optycznych pozwalających rozwiązać wiele problemów fotokatalizy, fotoniki, optoelektroniki i fotowoltaiki.

W świetle rozwijających się współcześnie badań nad półprzewodnikami, podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej uzasadnione, a przygotowana przez Panią mgr Kamilę Zarębską praca jest interesującą propozycją sytuującą się w najnowszych nurtach badawczych inżynierii materiałowej i fotoelektrochemii. Uważam nadto, że zastosowana metodologia badań jest oryginalna i nowatorska.

Głównym celem badawczym niniejszej pracy doktorskiej, osiągniętym zresztą z pełnym powodzeniem, było otrzymanie fotoelektrochemicznych ogniw z półprzewodnikowym uczulaczem

osadzonym na nanostrukturalnym tlenku cynku pełniącym rolę fotoanody oraz zbadanie charakterystyki fotoelektrochemicznej i spektroskopowej wytworzonych ogniw. Aby zrealizować ten cel Doktorantka musiała pokonać kilka etapów żmudnych badań podstawowych, w tym między innymi: opracować efektywną metodę syntezy układu wolnostojących nanodrutów ZnO na drodze elektrochemicznego osadzania, dobrać odpowiednią procedurę nanoszenia fotouczulaczy w formie cienkich warstw siarczku kadmu (CdS) i selenku kadmu (CdSe) lub dwuwarstw CdS/CdSe pokrywających nanodrutu ZnO oraz kompleksowo zbadać właściwości fotoelektrochemiczne wytworzonych fotoanod. Zgodnie z oczekiwaniami, potencjalne obszary zastosowań tychże nanostrukturalnych i hybrydowych układów Doktorantka upatruje w wykorzystaniu ich przy wytwarzaniu nowoczesnych ogniw słonecznych.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy:

Praca doktorska ma układ klasyczny, zaczyna się od części teoretycznej, po której następuje część doświadczalna, a kończy się posumowaniem i spisem cytowanej literatury. Recenzowana praca doktorska jest w moim przekonaniu napisana bardzo przejrzysto, a bogata część literaturowa niezwykle trafnie wprowadza w aspekty teorii półprzewodników i ich fotoelektrochemicznych właściwości oraz generacji i rekombinacji nośników ładunku. Doktorantka omawia także różne rodzaje ogniw słonecznych wykazując ich podstawowe zalety i wady. W kolejnych rozdziałach pracy przedstawione są fizyko-chemiczne właściwości tlenku cynku oraz metody elektrochemiczne służące do otrzymywania nanodrutów ZnO. W szczególności omawiane są aspekty istotne w pracy doświadczalnej Doktorantki w tym: wpływ warunków zasiewania podłoża ziarnami przed osadzaniem nanodrutów, wzrost nanodrutów ZnO z różnych prekursorów oraz wpływ podstawowych parametrów tych procesów na uzyskiwane układy nanodrutów. W dalszej części pracy omawiane są metody otrzymywania półprzewodnikowych fotouczulaczy CdS i CdSe metodą adsorpcji kolejnych warstw jonów i ich reakcji (z ang. SILAR) oraz metodą elektrochemiczną w przypadku CdSe. Część teoretyczną pracy kończą rozdziały, w których scharakteryzowane są fotoogniwa hybrydowe z anodą na bazie układu półprzewodnikowych nanodrutów ZnO powleczonych warstwą półprzewodnikowego fotouczulacza CdS, CdSe lub dwuwarstw CdS/CdSe. Charakterystykę uzupełniają informacje o typowych metodach stosowanych do otrzymywania dwuwarstw fotouczulaczy metodą SILAR.

Część literaturowa została przygotowana starannie i harmonijnie, a Autorka rozprawy

omówiła aktualny stan wiedzy w obszarach badań istotnych w kontekście realizowanego planu badań. Warto podkreślić, że treść części literaturowej to prawdziwe kompendium wiedzy naukowej przedstawione w sposób przystępny i profesjonalny, które przeczytałem z ogromnym zainteresowaniem, a duża liczba źródeł literaturowych świadczy o dobrej znajomości najnowszych trendów w zakresie syntezy, charakterystyki i badania właściwości fotoelektrochemicznych półprzewodników. Warto podkreślić także, że rzetelny przegląd literaturowy, dokonany dla poszczególnych etapów badań prowadzących przez Doktorantkę, pozwolił jej krytycznie spojrzeć na doniesienia literaturowe i wyselekcjonować odpowiednio warunki prowadzenia swoich badań, a krótkie podsumowania pojawiające się na końcach obszernych rozdziałów znacząco poprawiają i systematyzują omawianą wiedzę. Wysoki poziom merytoryczny części literaturowej dowodzi dojrzałości naukowej Doktorantki oraz doskonałej umiejętności wnikliwej i krytycznej analizy wyników badań zaczerpniętych z różnych źródeł literaturowych. Pozwala to Doktorantce na określenie w rozdziale II.8 jasnych i klarownych zadań badawczych służących udowodnieniu postawionej tezy pracy doktorskiej.

W części pracy obejmującej opis metodyki pomiarowej wymieniono materiały, odczynniki i aparaturę stosowaną w pracy badawczej. Następny rozdział (rozdział III.2) poświęcono szczegółowej charakterystyce stosowanych metod pomiarowych w tym metodom elektrochemicznym, mikroskopowym, spektroskopowym i rentgenowskim. Moim zdaniem zawartość tych podrozdziałów (III.2.1- III.2.4) jest zupełnie nietrafiona i zbędna (jak np. Rys. 59-62). Omawiane są w nich podstawy teoretyczne stosowanych technik wraz z zasadą działania przyrządów, a brak jest istotnych informacji na temat przygotowania próbek do pomiarów i warunków prowadzenia samego pomiaru. Przykładowo, zupełnie pominięty jest opis przygotowania próbek do analiz na mikroskopie transmisyjnym (TEM) w szczególności: procedura odmywania próbek, ewentualnego dyspergowania ich w rozpuszczalniku (jakim?), stosowane siatki TEM (czy powlekane filmem węglowym?) itd. Tego typu braki dotyczą właściwie wszystkich technik pomiarowych z jedynym wyjątkiem - rozdział III.2.5, w którym opisano procedurę pomiarów elektrochemicznych.

Cześć doświadczalna pracy poświęcona omówieniu wyników uzyskanych w trakcie badań składa się z pięciu rozdziałów, a jej struktura odzwierciedla poszczególne etapy badań, nakreślone przez Doktorantkę we wstępie pracy. W każdym z tych etapów, Doktorantka prowadziła nowatorskie badania, które wykorzystywane były w dalszej sekwencji pracy.

Pierwsza część badań koncentrowała się na opracowaniu metody otrzymywania wolnostojących i uporządkowanych nanodrutów ZnO na szklanych podłożach przewodzących z tlenkiem indowo-cynowym (ITO) lub tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO). Wyzwaniem na tym etapie badań było nie tylko opracowanie metodyki uzyskiwania jednorodnej i zwartej warstwy zarodków wzrostu nanodrutów (proces elektrochemicznego zasiewania podłoży), ale także odpowiednia kontrola procesu elektrochemicznego osadzania nanodrutów ZnO, tak aby średnice uzyskiwanych nanodrutów mieściły się w zakresie skali nano. W trakcie badań nad elektrosyntezą nanodrutów ZnO szczegółowo przeanalizowano między innymi wpływ warstwy zasiewającej, stosowanego potencjału elektroosadzania oraz stężenia jonów Zn^{2+} w roztworze na morfologię uzyskiwanych układów wolnostojących nanodrutów. Pozwoliło to Doktorantce wyselekcjonować najbardziej korzystne, z punktu widzenia zastosowań w ogniwach słonecznych, warunki syntezy nanodrutów ZnO.

Część doświadczalna pracy poświęcona osadzaniu półprzewodnikowych fotouczulaczy, w formie cienkich warstw CdS, CdSe oraz dwuwarstw CdS/CdSe, na powierzchni układów wolnostojących nanodrutów ZnO jest przemyślana i obejmuje kilka etapów począwszy od opracowania efektywnej metody syntezy badanych materiałów poprzez ich charakterystykę morfologiczną i strukturalną, a skończywszy na badaniach właściwości optycznych pozwalających na wyznaczenie optycznej przerwy wzbronionej. Dobór materiałów półprzewodników fotouczulaczy jest moim zdaniem bardzo ciekawy z uwagi na niższe wartości przerwy wzbronionej od ZnO oraz w przypadku stosowanych dwuwarstw możliwość występowania efektu kaskadowego transportu nośników ładunku. Badania nad osadzaniem fotouczulaczy oceniam jako najbardziej znaczące osiągnięcie Doktorantki nie tylko z uwagi na to, że zmodyfikowała syntezę metodą SILAR poprzez zastosowanie cyklicznego wygrzewania próbek, co przełożyło się oczywiście na lepszą adhezję warstw półprzewodnika i jego równomierne rozłożenie na nanodrutach ZnO, a w konsekwencji na obserwowane właściwości fotoelektrochemiczne, ale także zastosowała po raz pierwszy nowatorskie elektrochemiczne osadzanie CdSe na warstwie CdS w celu uzyskania dwuwarstw obu półprzewodników. Warto podkreślić, że jakość uzyskanych materiałów na tym etapie badań warunkowała w pełni efektywne działanie fotoogniw elektrochemicznych badane w kolejnych rozdziałach pracy.

Ostatnie dwa rozdziały części doświadczalnej (rozd. IV.4 i IV.5) poświęcone są badaniu właściwości fotoelektrochemicznych wytworzonych elektrod FTO/ZnO/CdS, FTO/ZnO/CdSe oraz

FTO/ZnO/CdS/CdSe. Rejestrowano wartości generowanych fotoprądów przy oświetlaniu światłem białym oraz światłem monochromatycznym o zmiennej długości fali w dwóch różnych roztworach tzn. w 0.1 M Na₂SO₃ i 0.5 M Na₂S + 0.5 M S + 0.5 M NaOH. Właściwie dla każdego typu otrzymanej fotoanody w obu elektrolitach przebadano wpływ liczby cykli osadzania fotouczulacza metodą SILAR lub warunków elektroosadzania fotouczulacza na generowane wartości fotoprądów oraz zmiany potencjału obwodu otwartego w czasie, rejestrowane przy oświetlaniu elektrody i w ciemności. Dodatkowo dla fotoanod z podwójnym fotouczulaczem w formie dwuwarstw wykonano charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wyznaczono istotne parametry z punktu widzenia ogniw słonecznych tj. moc maksymalna ogniwa, gęstość prądu zwarcia, fotopotencjał obwodu otwartego i współczynnik wypełnienia.

Warto wspomnieć o ogromnym zakresie badań doświadczalnych przeprowadzonych przez Doktorantkę i kompleksowym podejściu do charakterystyki otrzymanych materiałów. Uważam także, że Doktorantka zaprezentowała starannie uzyskane wyniki, uzupełniając je pogłębioną analizą i krytyczną dyskusją. W przypadkach kiedy uzyskiwane wyniki były niezadawalające lub niespodziewane, Doktorantka szukała rozwiązania problemu i nie zostawiała rezultatów badań bez wykazania przyczyny pojawiających się odstępstw lub niepowodzeń. W końcowej części pracy sformułowano wnioski i uwagi płynące z całości przeprowadzonych badań. Przedstawione wnioski są wnikliwe dzięki czemu mogą być szczególnie przydatne w dalszych opracowaniach badawczych.

Uwagi dyskusyjne:

Jeśli chodzi o stronę edytorską, to stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr Kamili Zarębskiej napisana jest bardzo starannie, choć oczywiście jak w każdym obszernym opracowaniu, także i tu pojawią się drobne usterki językowe, błędy literowe, brakujące lub nadmiarowe spacje i przecinki, czy chociażby błędne numery rozdziałów pojawiające się przy odwołaniach w tekście pracy (np. str. 71, 76, 84, 111, 127, 132, 136, 141 itd.), brak konsekwencji w systemie zapisu jednostek (np. str. 53, cm² s⁻¹ oraz str. 50, cm²/s), liczb w notacji naukowej (np. str. 23 i 27, raz kropka a raz krzyżyk) i oznaczania granicy faz (np. spis treści str. i, ukośnikiem lub pauzą). Oczywiście nie zamierzam tutaj wymieniać szczegółowo wszystkich tych drobnych błędów, bo w żadnym wypadku nie umniejszają one ogromnej wartości tej pracy. Warto podkreślić, że strona graficzna prezentowanych rysunków jest dopracowana w drobnych szczegółach. Niemniej jednak w kwestii dotyczącej uwag merytorycznych i edytorskich chciałbym poruszyć kilka drobnych spraw:

1. W trakcie czytania pracy nasunęły mi się uwagi dotyczące nomenklatury związków chemicznych i nazewnictwa. I tak, stosowane jest określenie „środowisko kwaśne” (np. str. ii, 62, 66) lub „roztwory kwaśne” (str. 70) zamiast „kwasowe”. Na stronie 75, pojawia się nazwa „żelazicyjanki”, a poprawna nazwa systematyczna zalecana przez IUPAC tej grupy związków to „heksacyjanożelaziany(III)”. Z kolei na str. 93 Autorka podaje nazwę „nadchloran kadmu” zamiast „chloran(VII) kadmu”. Przed wartościowością pierwiastka reszty kwasowej zapisaną znakiem rzymskim nie umieszcza się spacji jak to dość powszechnie pojawia się w tekście całej pracy (np. str. 50, „siarczanów (VI)”). Z kolei na stronie 124 widnieje określenie „jony NO_3 ” zamiast „jony NO_3^- ”.
2. Mam też wrażenie, że niepotrzebnie używane są kalki angielskie (np. „depozyt” zamiast osad na str. 54 i innych). Według Słownika języka polskiego PWN „depozyt” to: *przedmioty lub pieniądze oddane na przechowanie na warunkach określonych w umowie lub też przechowywanie przedmiotów lub pieniędzy przez osobę lub instytucję, której je powierzono.*
3. Na str. 54 przy opisie Rys. 36 Autorka pisze „co prowadzi do wzrostu grubości nanodrutów”. Myślę, że mowa jest tutaj o średnicy nanodrutów.
4. Stosowanie przecinków po równaniu matematycznym czasami wprowadza niejednoznaczność w odczytywaniu symboli, jak np. w równaniu 47 str. 63, gdzie przecinek może być odczytany jako apostrof.
5. Na Rys. 14 (str. 22) oraz 40 (str. 66) trudno jest dostrzec „na pierwszy rzut oka” i odczytać zaznaczone symbole i jednostki z uwagi na słabą jakość rysunków.
6. W opisie metodyki pomiarowej na str. 93 Autorka wymienia stosowane do osadzania nanodrutów ZnO szkła ITO i FTO, ale nie podaje ich producenta.
7. Analizując morfologię nanodrutów ZnO prezentowanych na Rys. 65 (str. 109) Autorka stosuje określenia „nanodrut” i „nanostruktury”. Ogólnie przyjęto, że z materiałami w skali „nano” mamy do czynienia jeśli jeden z jego wymiarów nie przekracza 100 nm. Prezentowane na rysunku nanodrut mają średnicę 130 – 480 nm, zatem ten przypadek tutaj nie występuje. To samo dotyczy nanodrutów omawianych i prezentowanych na Rys. 77b (str. 119), 79a, 79c (str. 122) oraz 81a (str. 123).
8. Podana gęstość prądu (2 mA/cm^2) w podpisie Rys. 82b (str. 125) nie pokrywa się

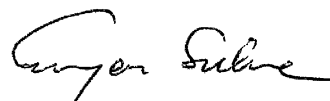
z wartością prezentowaną w legendzie rysunku.

9. Morfologia wolnostojących nanodrutów ZnO przedstawionych na Rys. 81c i 81d (str. 124) jest bardzo podobna pomimo zastosowania odmiennych technik syntezy, tj. elektroosadzania w warunkach potencjostatycznych przy potencjale $-1.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ oraz galwanostatycznych przy stałej gęstości prądu równej 0.2 mA/cm^2 . Ciekawym faktem, zresztą zauważonym także przez samą Autorkę, są zupełnie odmienne widma transmisyjne tych próbek uzyskane w zakresie UV-Vis (Rys. 82c, str. 125). W związku z tym nasuwa się pytanie: co może być przyczyną tak odmiennego zachowania się obu próbek i czy ewentualnie pomiary wykonano jednorazowo, czy też powtórzono je w celu uwiarygodnienia?
10. Mam też wrażenie, że bardzo przydatne byłyby zdjęcia SEM przekrojów poprzecznych próbek wolnostojących nanodrutów ZnO z osadzonym półprzewodnikowym fotouczulaczem. Pozwoliłyby one jednoznacznie rozstrzygnąć wątpliwości (zresztą wyrażone także przez Doktorantkę na str. 137 przy omawianiu Rys. 95), czy fotouczulacz osadzał się jedynie na wierzchołkach nanodrutów ZnO czy także na ich powierzchniach bocznych.
11. Zauważam także drobną sprzeczność. Na Rys. 100d na str. 143 długość czas pulsu osadzania opisana jest jako 17 s, podczas gdy w opisie tego rysunku w tekście pojawia się wartość 18 s.
12. W odniesieniu do wyników analizy EDS zawartości pierwiastków w wytworzonych nanodrutach pokrytych fotouczulaczami (Tabele 4-7 oraz 9) rodzi się pytanie o typ analizy EDS (punktowa czy z powierzchni), liczbę próbek poddanych analizie, powtarzalność pomiarów i uzyskiwanych rezultatów. Oczywiście zdaję sobie sprawę z ogromnego zakresu takich badań, ale czy przynajmniej dla kilku wybranych próbek potwierdzono wyniki pomiarem wielokrotnym?
13. Na str. 163 (linia 3) Autorka odwołuje się do Rys. 120. Mam wrażenie, że jednak omawiany jest Rys. 119. Z drugiej strony pewną trudność w analizie rysunku 138 (str. 180) nastręcza podpis rysunku sugerujący istnienie dodatkowych Rys. 138e i 138f oraz niepełna legenda zamieszczona na Rys. 138b.

Wnioski końcowe:

Praca doktorska Pani mgr Kamili Zarębskiej dotyczy bardzo aktualnego i ważnego zagadnienia obszaru fotochemii półprzewodników i zawiera sporo interesujących i użytecznych aspektów poznawczych. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością doniesień literaturowych z zakresu przedmiotu badań oraz zaplanowała i przeprowadziła w sposób kompetentny znaczącą liczbę doświadczeń naukowych stosując komplementarne i nowoczesne techniki badawcze. W trakcie badań zsyntetyzowała szereg nowych hybrydowych nanomateriałów półprzewodnikowych opartych na układzie uporządkowanych nanodrutów ZnO pokrytych warstwą półprzewodnikowych uczulaczy oraz kompleksowo przebadła ich właściwości fotoelektrochemiczne. Przedstawione w pracy szczegółowe badania naukowe wzbogaciły wiedzę szczególnie z zakresu fotoelektrochemii półprzewodników. Znaczna część wyników zawartych w pracy doktorskiej została już opublikowana w specjalistycznych czasopismach naukowych.

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że spełnione są warunki ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r.) i wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pani mgr Kamili Zarębskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na wysoki poziom przedłożonej mi do recenzji pracy doktorskiej, wnoszę także prośbę do Wysokiej Rady o jej wyróżnienie.



Grzegorz Sulka

Kraków, 26 styczeń 2016 roku

Dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
Tel: 12 662 22 66
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

UZASADNIENIE

**wyróżnienia pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Zarębskiej zatytułowanej
„Wytwarzanie i badanie układów hybrydowych do zastosowania w ogniwach
słonecznych z półprzewodnikowym materiałem uczulającym”**

Praca doktorska Pani mgr Kamili Zarębskiej dotyczy bardzo aktualnego i ważnego zagadnienia obszaru fotochemii półprzewodników i zawiera sporo interesujących i użytecznych aspektów poznawczych. Szczególną uwagę w recenzowanej pracy zwraca ogromnym zakresem badań doświadczalnych przeprowadzonych przez Doktorantkę i kompleksowe podejście do charakterystyki otrzymanych materiałów. Warto wspomnieć, że w przypadkach kiedy uzyskiwane wyniki były niezadawalające lub niespodziewane, Doktorantka szukała rozwiązania problemu i nie zostawiała rezultatów badań bez wykazania przyczyny pojawiających się odstępstw lub niepowodzeń.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych zawartych w recenzowanej pracy doktorskiej można zaliczyć:

1. Opracowanie metodyki uzyskiwania jednorodnej i zwartej warstwy zarodków wzrostu nanodrutów (proces elektrochemicznego zasiewania podłoży), ale także odpowiednia kontrola procesu elektrochemicznego osadzania nanodrutów ZnO, tak aby średnice uzyskiwanych nanodrutów mieściły się w zakresie skali nano.
2. Zmodyfikowanie syntezy CdS oraz CdSe metodą SILAR poprzez zastosowanie cyklicznego wygrzewania próbek, co przełożyło się oczywiście na lepszą adhezję warstw półprzewodnika i jego równomierne rozłożenie na nanodrutach ZnO, a w konsekwencji na obserwowane właściwości fotoelektrochemiczne. Warto podkreślić, że jakość uzyskanych materiałów na

tym etapie badań warunkowała właściwości fotoelektrochemiczne wytworzonych układów.

3. Nowatorskie zastosowanie elektrochemicznego osadzanie CdSe na warstwie CdS w celu uzyskania dwuwarstw obu półprzewodników na wolnostojących nanodrutach ZnO. Tego typu podejście nie notowano dotychczas w literaturze.

Kraków, 26 styczeń 2016 roku



Grzegorz Sulka



Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526200
Fax: (22) 5526434
E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

12 lutego 2016 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR KAMILY ZARĘBSKIEJ

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Kamili Zarębskiej zatytułowana „Wytwarzanie i badanie układów do zastosowania w ogniwach słonecznych z półprzewodnikowym materiałem uczulającym” została wykonana w Pracowni Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Magdaleny Skompskiej jako promotora. Praca ta była realizowana w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich w Zakresie Ochrony Środowiska i Zarządzania Środowiskiem.

Tematyka pracy obejmuje opis przygotowania oraz szeroką charakterystykę fizykochemiczną (w tym elektrochemiczną i spektroskopową) materiałów fotowoltaicznych uzyskiwanych na bazie nanostrukturalnego tlenku metalu (ZnO) fotouczulanego nanocząstkami wybranych półprzewodników (CdS lub CdSe), a także ocenę ich przydatności w ogniwach słonecznych. Podjęte przez Panią mgr Zarębską badania z pogranicza elektrochemii, fotochemii, chemii nanomateriałów i chemii powierzchni zmierzające do rozwinięcia metodologii otrzymywania oraz lepszego zrozumienia działania różnych materiałów fotoanodowych są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i też ze względu na konieczność poszukiwania nowych koncepcji w energetyce słonecznej.

Praca doktorska Pani mgr Kamili Zarębskiej składa się z następujących rozdziałów: (I) *Celu pracy*, (II) *Części literaturowej*, (III) *Metodyki badań*, (IV) *Części eksperymentalnej*, (V) *Wniosków*, (VI) *Streszczenia pracy w języku angielskim* oraz (VII) *Bibliografii*. Na początku, autorka formułuje cel pracy: przygotowanie i opis właściwości fizykochemicznych fotoanod uzyskanych na bazie uporządkowanych warstw nanodrutów tlenku cynku pokrytych fotouczulaczami typu CdS lub CdSe oraz ich wykorzystanie w ogniwach fotoelektrochemicznych z elektrolitem i platynową przeciwelektrodą. *Część literaturowa* pracy obejmuje staranny opis właściwości elektronowych i optycznych półprzewodników, ich zachowania się na granicy faz z ciekłym elektrolitem oraz fotostabilności, właściwości fotoelektrochemicznych, problemu rekombinacji nośników ładunku, wydajności i parametrów

pracy fotoogniw, przygotowania i właściwości nanopółprzewodników, charakterystyki ogniw słonecznych różnych rodzajów (generacji) z uwzględnieniem ogniw uczulanych kropkami kwantowymi. Wiele uwagi autorka też poświęca przygotowaniu, strukturze krystalicznej, morfologii oraz stabilności nanodrutów tlenku cynku. Ponadto autorka w części literaturowej dokonuje opisu metod otrzymywania i wykorzystania fotouczulaczy typu CdS czy CdSe w ogniwach słonecznych. Przedmiotem opisu są również fotoogniwa z elektrodą zbudowaną z tlenku metalu pokrytego CdS i CdSe z uwzględnieniem różnych metod oraz warunków osadzania tych fotouczulaczy. Następnie Pani Zarębska dokonuje krytycznego przeglądu elektrolitów redoks (akceptorów dziur), możliwości zastosowania dwóch fotouczulaczy oraz dyskusji wpływu różnych parametrów eksperymentalnych na działanie fotoogniw. W części dotyczącej metodyki badań zostały opisane podstawy teoretyczne metod elektrochemicznych (w tym woltamperometrycznych), mikroskopowych (SEM, TEM), spektroskopowych (UV-Vis), a także metod rentgenowskich i metodologii fotoelektrochemicznej. Zostały też opisane odczynniki chemiczne oraz procedury eksperymentalne.

W *Części eksperymentalnej* autorka dokonuje opisu i dyskusji wyników własnych prac doświadczalnych obejmujących optymalizację elektrochemicznego osadzania i wzrostu warstw nanodrutów tlenku cynku, przygotowanie i charakterystykę fizykochemiczną warstw ZnO z osadzonym CdS lub CdSe, otrzymywanie układów tandemowych złożonych z ZnO i dwóch fotouczulaczy (CdS i CdSe) oraz badania właściwości fotoelektrochemicznych zaproponowanych układów. Znaczną część pracy poświęconej wynikom badań własnych zajmuje dość szczegółowa – i w moim odczuciu istotna z punktu widzenia poznawczego – dyskusja i ocena przydatności metod osadzania fotouczulaczy. Dyskusja ta jest poparta wynikami ważnych eksperymentów diagnostycznych, w tym mikroskopowych, strukturalnych, spektroskopowych oraz fotoelektrochemicznych. W dalszej części, doktorantka wskazuje na stabilność pracy uzyskanych układów i przechodzi do otrzymywania i charakterystyki ogniw słonecznych z fotoanodą z tlenku cynku w postaci nanodrutów osadzonych elektrochemicznie na elektrodzie ze szkła przewodzącego i pokrytych warstwą półprzewodnika typu CdS lub CdSe. Następnie Pani Kamila Zarębska dokonuje krytycznej oceny uzyskanych wyników, wskazuje na znaczenie doboru metody osadzania fotouczulaczy w kontekście uzyskanych fotoprądów i fotopotencjałów. W części końcowej pracy, Autorka zamieszcza *Wnioski*, załącza *Bibliografię*, oraz *Streszczenie w języku angielskim*. Praca obejmuje 210 stron, w tym szereg rysunków, schematów i tabel oraz 238 odnośników literaturowych.

Przechodząc do oceny układu i techniki pisana pracy, należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana bardzo starannie, Pani mgr Kamila Zarębska poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu dla energetyki słonecznej. Ponadto autorka wprowadza dość przejrzyste czytelnika w problematykę badań związanych z przygotowaniem, optymalizacją działania i zastosowaniami nanostrukturalnych fotoanod tlenkowych utworzonych z wykorzystaniem warstw półprzewodnikowych typu CdS czy CdSe. W odczuciu recenzenta, literaturowa część pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w zakresie fotoelektrochemii półprzewodników czy nanomateriałów tlenków metali dla potrzeb ogniw słonecznych różnych rodzajów. Dalej Pani Kamila Zarębska dokonuje starannego opisu warunków eksperymentalnych (sposobu przygotowania i charakteryzowania materiałów fotoanodowych, a także ich ewentualnego modyfikowania warstwami półprzewodnikowymi w celu uzyskania pożądanych właściwości fotowoltaicznych. Zaproponowane materiały, warstwy, nanostruktury były poparte charakterystyką fizykochemiczną, w tym elektrochemiczną, spektroskopową i mikroskopową.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy jest opracowanie metodologii przygotowania fotoogniw na bazie tlenku cynku fotouczulanego nanocząstkami półprzewodników CdS lub CdSe. Należy podkreślić, że Pani Kamila Zarębska wykonała systematyczne badania zmierzające do optymalizacji parametrów osadzania i morfologii uzyskanych nanodrutów ZnO, a także układów hybrydowych z naniesionymi nanocząstkami CdS lub CdSe. Dość ciekawą i oryginalną koncepcją badań było połączenie półprzewodników (nanocząstek fotouczulaczy CdS i CdSe) osadzanych sekwencyjnie w różnych ilościach (i proporcjach) w celu utworzenia układów tandemowych charakteryzujących się poszerzonym zakresem i intensywnością absorpcji.

Obok zaawansowanych prac preparatywnych, autorka dokonała charakterystyki fizykochemicznej warstw stosując między innymi różne techniki pomiarowe, takie jak woltamperometria cykliczna, transmisyjna lub skaningowa mikroskopia elektronowa (wraz z analizą elementarną typu EDX). Uzyskane przez autorkę wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności w zaproponowanych fotoogniwach. Uzyskane wartości prądów zwarcia i fotopotencjałów obwodu otwartego były generalnie korzystniejsze dla układów tandemowych w porównaniu do analogicznych układów wykorzystujących pojedyncze CdS czy CdSe. Należy zaznaczyć, iż praca doktorska Pani Kamili Zarębskiej prezentuje znaczną ilość wyników poprzednio nieznanych w literaturze naukowej. Uważam,

że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy (w tym jakość rysunków) oceniam również wysoko. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone sumiennie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się do wniosków.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag krytycznych lub pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) W części teoretycznej podczas dyskusji krzywych prądowo-napięciowych (Rys. 11 na str. 18) pojawia się termin „prąd nasycony” odnoszący się do kontrolowanego potencjałem procesu fotoelektrochemicznego. Czy jest to graniczny prąd stacjonarny?
- (2) Rozdział 2 (str. 25) w *Części literaturowej* posiada tytuł ogólny „Nanopółprzewodniki i ich właściwości”, a dotyczy właściwości elektronowych i zmian w układzie poziomów energetycznych w układzie CdX (X = S lub Se). Czy podane informacje mogą być uogólnione na inne nanomateriały półprzewodników?
- (3) Ostatni paragraf na str. 89, a zwłaszcza ostatnie zdanie o podobnych „właściwościach ochronnych przed fotokorozją” w różnych elektrolitach wymaga uprecyzjowania i poparcia odnośnikami literaturowymi. Oczekiwałbym wyjaśnienia w tej sprawie.
- (4) Jakie powinny być grubości (w nanometrach lub mikrometrach) warstw hybrydowych wytworzonych na bazie ZnO oraz półprzewodników ZnS i ZnSe dla tandemowych układów optymalnych?
- (5) Podczas dyskusji wyników na stronie 109 autorka wspomina o otrzymywaniu warstw „uporzędkowanych” nanodrutów ZnO? Jaki proces fizykochemiczny jest źródłem zjawiska „uporzędkowania”? Czy można powiedzieć o występowaniu zjawiska podobnego do samoorganizacji znanej w chemii supramolekularnej?
- (6) W trakcie obrony pracy oczekiwałbym krytycznej oceny uzyskanych przez siebie wyników na tle dostępnej literatury naukowej.
- (7) Co można powiedzieć o powtarzalności działania zaproponowanych fotoelektrod?

Pomimo moich powyższych uwag krytycznych, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy doktorantki, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo pozytywnie. W tym kontekście chciałbym zwrócić uwagę na wysoką jakość merytoryczną pracy, a w szczególności na to, że praca zawiera bardzo dobrze (precyzyjnie,

krytycznie oraz z uwzględnieniem licznych i ważnych pozycji literaturowych) opracowaną część literaturową oraz istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji właściwości układów fotoelektrochemicznych otrzymanych z wykorzystaniem fotoelektrod tlenkowych z półprzewodnikowym materiałem uczulającym. Ponadto Pani Zarębska odwołuje się skutecznie do współczesnych osiągnięć w dziedzinie chemii materiałów półprzewodnikowych uzyskiwanych na poziomie nanostrukturalnym, prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym do konstrukcji fotoogniw. Dlatego stwierdzam, że praca Pani mgr Kamili Zarębskiej w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.



Paweł Kulesza



Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526200
Fax: (22) 5526434
E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

12 lutego 2016 roku

Propozycja wyróżnienia pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Zarębskiej

Wnioskuje o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr Kamili Zarębskiej („Wytwarzanie i badanie układów do zastosowania w ogniwach słonecznych z półprzewodnikowym materiałem uczulającym”; prof. dr hab. Magdalena Skompska – promotor).

Podjęte przez Panią mgr Zarębską badania są interdyscyplinarne z pogranicza elektrochemii, fotochemii, chemii nanomateriałów i chemii powierzchni, a uzyskane wyniki mają duże znaczenie dla rozwoju fotoelektrochemii, fotowoltaiki i energetyki słonecznej. Z punktu widzenia poznawczego wydaje się być bardzo ważna koncepcja wykorzystania fotouczulaczy w postaci nanopółprzewodników CdS i CdSe osadzonych na fotoanodzie z nanostrukturalnego tlenku cynku (nanodrutów ZnO). Ponadto należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana bardzo starannie, a część literaturowa pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w zakresie fotoelektrochemii półprzewodników oraz nanomateriałów tlenków metali dla potrzeb fotowoltaiki i energetyki słonecznej. Pani Kamila Zarębska wykonała systematyczne i trudne badania zmierzające do optymalizacji parametrów osadzania i morfologii uzyskanych nanodrutów ZnO, a także układów hybrydowych z naniesionymi nanocząstkami CdS lub CdSe w celu wytworzenia nowych układów tandemowych charakteryzujących się poszerzonym zakresem i intensywnością absorpcji. W tym kontekście należy podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników. Pani Zarębska prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, a także opisuje bardzo istotne procedury i obserwacje o znaczeniu praktycznym do konstrukcji fotoogniw.

Dlatego stwierdzam, że praca Pani mgr Kamili Zarębskiej w pełni zasługuje na wyróżnienie i wnoszę do Rady Wydziału Chemii UW o rozważenie takiej możliwości.


Paweł Kulesza