



UNIwersytet
WARSAWski

Wydział Fizyki

WYDZIAŁ
FIZYKI

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

Warszawa 5 listopada, 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr. inż. Barbary Wilk
pt. „Inkjet printing of perovskite solar cells”**

Niniejsza recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr. inż. Barbary Wilk pt. „Inkjet printing of perovskite 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 Doktorantkę i w szczególności odnoszące się do jej 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, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych...”
4. „Do rozprawy doktorskiej dołącza się streszczenie w języku angielskim, a do rozprawy doktorskiej przygotowanej w języku obcym również streszczenie w języku polskim. W

przypadku gdy rozprawa doktorska nie jest pracą pisemną, dołącza się opis w językach polskim i angielskim.”

W przedstawionej recenzji ustosunkuję się do tych wymogów.

Rozprawa doktorska pani mgr. inż. Barbary Wilk ma formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych wraz ze zgłoszeniem patentowym, dołączonym również obszernym wstępem napisanym przez Doktorantkę i informacją o wkładzie Doktorantki do poszczególnych artykułów. Jest to jedna z form rozpraw dopuszczanych przez Ustawę. W egzemplarzu pracy doktorskiej, który otrzymałam brakuje wymaganego wspomnianą wyżej Ustawą streszczenia w języku polskim. Należy to uzupełnić. Ponadto, Doktorantka nie dołączyła również do rozprawy suplementów do opublikowanych prac, co jest niewłaściwe, gdyż zawierają one istotne informacje, związane z osiągnięciami naukowymi Doktorantki. Jednakże, istnieje dostęp do tych suplementów w Internecie, z czego korzystałam. Doktorantka wykonywała swoją pracę doktorską w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy” Ministerstwa Edukacji i Nauki, pod opieką Prof. dr. hab. Roberta Kudrawca z Politechniki Wrocławskiej i Dr. Konrada Wojciechowskiego w Saule Research Institute.

Praca badawcza doktorantki jest z zakresu nauki stosowanej w obszarze dotyczącym jednej z najistotniejszych potrzeb współczesnego świata – poszukiwania ekologicznych, wydajnych i tanich źródeł energii. Podjęte przez panią mgr. inż. Barbarę Wilk prace badawcze przedstawione w rozprawie doktorskiej stanowią znaczący wkład do rozwoju technologii otrzymywania fotowoltaicznych ogniw perowskitowych techniką drukowania atramentowego (inkjet printing). Ogniwa perowskitowe, a w zasadzie bardziej poprawnie: ogniwa słoneczne na bazie perowskitów hybrydowych, w niesłychanie szybkim tempie uzyskały w laboratoriach sprawności tradycyjnych ogniw krzemowych i uznane zostały za ogromnie obiecującą technologię fotowoltaiki przyszłości, tanią, ekologiczną i wydajną, otwierającą nowe możliwości, jak umieszczanie ogniw na giętkich podłożach, czy integrowanie ich z fasadami budynków. Na drodze do komercjalizacji stoi jednak ciągle trudny do rozwiązania problem degradacji ogniw perowskitowych pod wpływem czynników zewnętrznych. Od kilku lat prowadzone są intensywne prace nad zrozumieniem procesów degradacji i opracowaniem sposobów poprawy stabilności ogniw. Sukces oznaczać będzie potrzebę dopracowanych wielkoskalowych metod produkcji i dlatego niesłychanie cenne są prace nad tanimi

technologiami wytwarzania ogniw perowskitowych na skalę przemysłową. Wśród tych technologii bardzo właściwą wydaje się technika drukowania atramentowego, zaproponowana i dopracowywana w firmie Saule Technologies. Technologia ta umożliwia tanie i szybkie nanoszenie warstw ogniw perowskitowych, również w skali przemysłowej.

W rozprawie doktorskiej pani mgr. inż. Barbary Wilk znajdujemy kolejno:

1. Obszerny Wstęp, zawierający

- motywację dla podjętych badań,
- wprowadzenie do perowskitów i ogniw słonecznych na bazie perowskitów hybrydowych,
- opis technik stosowanych do wytwarzania ogniw perowskitowych,
- szerokie omówienie techniki drukowania atramentowego z opisem parametrów atramentu oraz właściwości podłoża, istotnych dla precyzyjnego druku.

2. Publikację w ACS Sustainable Chem. Eng. **9** (10), 3920–3930 (2021) o **IF=7.8**, pt. “Green solvent-based perovskite precursor development for ink-jet printed flexible solar cells”, autorzy: Barbara Wilk, Senol Öz, Eros Radicchi, Feray Ünlü, Taimoor Ahmad, Artur P. Herman, Francesca Nunzi, Sanjay Mathur, Robert Kudrawiec, and Konrad Wojciechowski.

Publikacja dotyczy drukowania perowskitów mieszanych na pozycji kationu, a dokładniej opracowania i badań ekologicznego prekursora mieszanego perowskitu dla techniki druku atramentowego elastycznych ogniw słonecznych.

Doktorantka jest pierwszym autorem tej publikacji i zgodnie z jej oświadczeniem wykonała większość prac, począwszy od optymalizacji składu atramentu perowskitowego, jego szerokiej charakteryzacji, optymalizacji procesu druku, jak również optymalizacji grubości nakładanej warstwy, przez wytworzenie i charakteryzację ogniw słonecznych, a skończywszy na napisaniu manuskryptu.

3. Publikację w Adv.Mater. Technol., 2200606 (2022) o **IF=8.86**, pt. “Inkjet Printing of Quasi-2D Perovskite Layers with Optimized Drying Protocol for Efficient Solar Cells”, autorzy: Barbara Wilk, Sylvester Sahayaraj, Marcin Ziółek, Vivek Babu, Robert Kudrawiec, and Konrad Wojciechowski.

Publikacja dotyczy drukowania perowskitów 2D, a dokładniej badań procesów nukleacji i wzrostu kryształów wielowymiarowych perowskitów (bliskich 2D, $n=5$) i optymalizacji tych procesów dla wytwarzania ogniw słonecznych.

Doktorantka jest również pierwszym autorem i tej publikacji i zgodnie z jej oświadczeniem wykonała większość prac, począwszy od optymalizacji składu atramentu, charakteryzacji jego właściwości reologicznych, optymalizacji procesu druku, przez współpracę przy pomiarach ogniw słonecznych, a skończywszy na napisaniu manuskryptu.

4. Publikację w Adv. Funct. Mater. **30** (45), 2004357 (2020) o **IF=17.1**, pt. “ New Fullerene Derivative as an n-Type Material for Highly Efficient, Flexible Perovskite Solar Cells of a p-i-n Configuration”, autorzy: Taimoor Ahmad, Barbara Wilk, Eros Radicchi, Rosinda Fuentes Pineda, Pierpaolo Spinelli, Jan Herterich, Luigi Angelo Castriotta, Shyantana Dasgupta, Edoardo Mosconi, Filippo De Angelis, Markus Kohlstädt, Uli Würfel, Aldo Di Carlo, Konrad Wojciechowski.

Publikacja dotyczy druku atramentowej warstwy transportującej elektrony (ETL) w ogniwie perowskitowym, a dokładniej zastosowania pochodnej fullerenowej PCBC6 dla wytworzenia ETL i skonstruowania na tej bazie elastycznych perowskitowych ogniw słonecznych o wysokiej wydajności.

Doktorantka jest drugim autorem tej publikacji i zgodnie z jej oświadczeniem wykonała prace dotyczące optymalizacji składu atramentu fullerenowego, jak również procesu drukowania i przeprowadziła ten proces dla konstrukcji ogniw. Brała też udział w niektórych eksperymentach i ich analizie oraz pisaniu manuskryptu.

5. Opis zgłoszonego patentu pt. „A perovskite structure, a photovoltaic cell and a method for preparation thereof”, autorzy: Barbara Wilk, Tanja Ivanovska i Konrad Wojciechowski.

Patent dotyczy wprowadzenia dodatkowej warstwy zarodkującej do ogniwa słonecznego, która mocno obniża temperaturę krystalizacji nieorganicznego perowskitu CsPbI₃, pozwalając na zastosowanie elastycznego polimerycznego podłoża.

Według oświadczenia Doktorantki jest ona autorką idei zaproponowanej technologii, przeprowadziła badania wykazujące skuteczność metody, również testy nowych materiałów w celu rozszerzenia patentu, brała także udział w przygotowaniu wniosku patentowego.

6. Wnioski z przeprowadzonych prac badawczych.

7. Bibliografię, zawierającą 101 pozycji.

Podstawowym osiągnięciem pracy doktorskiej pani mgr. inż. Barbary Wilk jest opracowanie szeregu atramentów do druku ogniw słonecznych. Prowadzone przez nią badania nad optymalizacją atramentów cechuje niezwykła staranność i głębokie zrozumienie fizyki i chemii procesów krystalizacji związków rozpuszczonych w złożonych rozpuszczalnikach oraz znajomość reologii, czyli działu mechaniki ośrodków ciągłych, w odniesieniu do procesu druku. Doktorantka w części opisowej doktoratu oraz w załączonych publikacjach wykazała swój duży talent dydaktyczny i dużą umiejętność znakomitej prezentacji wyników. Wstępny rozdział pracy doktorskiej zawiera świetnie wybrane informacje, przydatne dla zrozumienia publikacji. Przedstawia zarówno same materiały perowskitowe, jak i konstrukcje ogniw perowskitowych oraz zasadę ich działania. W ramach tego Wstępu w dłuższym omówieniu Doktorantka zaznajamia nas także w przystępny, acz wyczerpujący sposób z techniką druku atramentowego i procesami, które związane są z drukiem, a zależą od właściwości atramentu, materiału podłożowego oraz oddziaływań między nimi. We Wstępie, pomimo, że w części dotyczy on często poruszanych tematów, również w przestrzeni medialnej, związanych z energiami odnawialnymi, udało jej się uniknąć sloganów i przedstawić zagadnienia językiem nauki. Dobrze dobrane są też odnośniki dla prezentacji przeglądu wspomnianych zagadnień.

Przewodnikiem po najważniejszych osiągnięciach Doktorantki są trzy zamieszczone publikacje i patent - każde z nich dotyczy opracowania innego typu atramentu i wymagało indywidualnego podejścia przy opracowywaniu jego formuły.

Pierwszy atrament to prekursor perowskitu wielokationowego w nietoksycznym, „zielonym”, rozpuszczalniku, kompatybilny z przemysłowymi głowicami drukarek atramentowych. Doktorantka w sposób przemyślany zastosowała dodatki do roztworu, wykorzystując oddziaływania typu zasada-kwas Lewisa dla kontrolowanej krystalizacji perowskitu. Opracowany atrament wykorzystywała do konstrukcji ogniw planarnych na podłożach elastycznych o dużej powierzchni, które wykazały bardzo dobrą sprawność 11.4%. Praca badawcza nad optymalizacją atramentu prowadzona była w sposób wzorcowy, z zastosowaniem właściwych technik eksperymentalnych dla zrozumienia mechanizmu oddziaływań zachodzących w roztworze, wpływających na przebieg krystalizacji. Bardzo wysoko oceniam tę pracę.

Przy opracowaniu drugiego atramentu Doktorantka wykorzystwała perowskity wielowymiarowe. Związki takie zaczęły być badane w ostatnich latach, zdobywając zainteresowanie dzięki wyższej stabilności niż perowskity 3D, interesującym, strojonym właściwościom optycznym, a również związanej z nimi ciekawej fizyce materiałowej. Doktorantka bardzo wnikliwie przeanalizowała wpływ warunków wysychania atramentu po procesie druku na właściwości powstałej warstwy perowskitowej. Wykazała, że duża gęstość zarodkowania w połączeniu z szybkim usuwaniem rozpuszczalnika przed rozpoczęciem procesu krystalizacji perowskitu (w wyniku wygrzewania termicznego) skutkuje powstawaniem gęstych i jednorodnych warstw o dużym stopniu uporządkowania w kierunku prostopadłym do podłoża. To wpływa korzystnie na transport w ogniwie warstwowym, który odbywa się właśnie prostopadle do płaszczyzn warstw. Stąd wysokie sprawności ogniw wytworzonych przez Doktorantkę – na podłożu szklanym 14% i 10% na podłożu elastycznym (jedne z najwyższych na świecie). To opracowanie Doktorantki jest znaczące dla rozwoju ogniw na bazie perowskitów wielowymiarowych, a swoje odkrycie Doktorantka zawdzięcza dociekliwości badawczej i uważnej analizie obserwowanych zjawisk.

Trzeci atrament opracowany przez Doktorantkę to atrament na bazie pochodnej fullerenowej PCBC6, który może być zastosowany w ogniwie perowskitowym jako warstwa transportująca elektrony. Skonstruowane duże ogniwo słoneczne na elastycznym podłożu, z wykorzystaniem opracowanej przez Doktorantkę formuły atramentu fullerenowego, wykazało bardzo wysoką sprawność, powyżej 17%. Warstwa z PCBC6 była jednorodna i gładka. Doktorantka zoptymalizowała skład roztworu fullerenowego, aby uzyskać jego właściwe tempo schnięcia oraz parametry reologiczne (lepkość i napięcie powierzchniowe). Sukces zawdzięcza wiedzy i dogłębnemu zrozumieniu procesu druku atramentowego.

Ostatnie osiągnięcie Doktorantki to opatentowana metoda krystalizacji warstwy perowskitu nieorganicznego w niskiej temperaturze, poniżej 120°C, umożliwiająca konstrukcję ogniw z wykorzystaniem giętkich podłoży, czy w ogólności materiałów czułych na wysokie temperatury. Doktorantka zastosowała specjalną warstwę zarodkującą (patent nie specyfikuje składu warstwy). Osiągnięcie to należy ocenić bardzo wysoko i wpływ na jego powstanie miała niewątpliwie duża wiedza i nabyte doświadczenia ze związkami perowskitowymi oraz procesem ich krystalizacji.

Omówione powyżej osiągnięcia pani mgr. inż. Barbary Wilk stanowią znaczący wkład do rozwoju ogniów perowskitowych, w szczególności konstruowanych z zastosowaniem techniki druku atramentowego. Z dużą przyjemnością czytałam publikacje Doktorantki. Stanowią one połączenie pięknych obrazów procesów fizyko-chemicznych i bardzo konkretnych produktów aplikacyjnych.

Rozdziały Wstępu w pracy doktorskiej pani mgr. inż. Barbary Wilk (oraz oczywiście załączone publikacje) napisane są nienagannym językiem angielskim. Szata graficzna pracy jest bardzo dobra.

Poniżej wyliczam niektóre z drobnych błędów znalezionych w rozdziałach Wstępu:

str. 8 – Opis złącza p-n jest niepełny. Doktorantka opisuje jedynie prąd dyfuzji (nie podając tego określenia), natomiast nie wspomina o równoważącym go w warunkach braku oświetlenia prądzie dryfu, najbardziej istotnym dla ogniwa pracującego w warunkach oświetlenia;

str. 9 - właściwiej byłoby, gdyby charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa przedstawiała zachowanie ogniwa bez i przy oświetleniu tak, aby jasne było, którą ćwiartkę charakterystyki przedstawia Rys.1.1.;

str. 9 - nie zgadzam się z przedstawionym tu twierdzeniem Doktorantki; napięcie obwodu otwartego ogniwa jest przede wszystkim zredukowane przez oddziaływanie na międzypowierzchniach warstw tworzących ogniwo, natomiast procesy nieradiacyjne zmniejszają liczbę nośników prądu, a więc wpływają na natężenie prądu;

str.11 linijka 3 – w miejscu „typical” powinno być „specific” ;

str. 14 linijka 6 – w miejscu „few”, powinno być „a few”, co ma całkiem inne znaczenie;

str.17 Rys. 2.4 po prawej stronie ma dość nieszczególnie dobrane elektrody, jeśli chodzi o ich prace wyjścia.

Te drobne uchybienia nie zmieniają mojego bardzo pozytywnego zdania o całości pracy doktorskiej, która przedstawia znaczącą wartość.

Zaprezentowany przez Doktorantkę dorobek publikacyjny obejmuje prace w czasopismach o bardzo wysokim tzw. Impact Factor (IF) . Dwie prace z mgr. inż. Barbarą Wilk jako pierwszą autorką opublikowane zostały w czasopismach o IF w granicach 8-9, zaś praca, w której jest drugim autorem w czasopiśmie o IF powyżej 17. Ogólna liczba cytowań tych prac wynosi 41, co jest bardzo dobrym wynikiem, biorąc pod uwagę etap kariery naukowej Doktorantki.

Podsumowując recenzję uważam, że przedstawiona mi praca doktorska pani mgr. inż. Barbary Wilk, przygotowana pod opieką promotorów Prof. dr. hab. inż. Roberta Kudrawca z Politechniki Wrocławskiej i Dr. Konrada Wojciechowskiego z Saule Research Institute **stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego druku ogniw perowskitowych.** Jest równocześnie **oryginalnym rozwiązaniem w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej** – Doktorantka wykazała możliwość zastosowania opracowanych przez Nią atramentów w wielkoskalowej produkcji ogniw. Autorka wniosła istotny wkład w rozwój metody druku zarówno w zakresie ogniw na bazie perowskitów hybrydowych (3D oraz wielowymiarowych), jak również na bazie perowskitów nieorganicznych. W oparciu o swoje prace eksperymentalne i rozważania teoretyczne dokonała optymalizacji odpowiednich atramentów, wykazując się głęboką wiedzą oraz zrozumieniem zarówno procesów nukleacji i krystalizacji perowskitów, jak również reologii nakładania tuszu na różne podłoża. Zaproponowała też oryginalne rozwiązanie dla krystalizacji perowskitów nieorganicznych, które może znaleźć zastosowanie w przyszłości. Na podstawie bardzo dobrego i szerokiego Wstępu w pracy doktorskiej oraz zamieszczonych publikacji (szczególnie tych z mgr. inż. Barbarą Wilk jako pierwszym autorem) można stwierdzić, że **Doktorantka zaprezentowała ogólną wiedzę teoretyczną, umiejętności technologiczne i eksperymentalne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w zakresie fizyki i chemii materiałowej.** Jej 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 Doktorantki w zakresie prac wdrożeniowych (przygotowanie formuł tuszu dla druku ogniw w skali przemysłowej, czy zgłoszenie wspomnianego patentu), co jest spełnieniem warunkiem realizowanego przez nią doktoratu w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy”. W związku

z tym wnoszę o dopuszczenie pani mgr. inż. Barbary Wilk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska zasługuje na wyróżnienie. Aby nie powtarzać pozytywnych uwag na temat pracy, do powyższej recenzji dołączam uzasadnienie mojego wniosku o wyróżnienie.

Maria Kamińska

Maria Kamińska