

Warszawa, 4 sierpnia 2022

Prof. dr hab. Marek Godlewski
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej
Mgr. inż. Barbary Wilk
zatytułowanej:
„Inkjet printing of perovskite solar cells”

Praca doktorska Pani Barbary Wilk wykonana została w Instytucie Badawczym Saule pod patronatem Politechniki Wrocławskiej. Promotorami rozprawy są prof. Robert Kudrawiec z Politechniki Wrocławskiej i dr Konrad Wojciechowski z Instytutu Badawczego Saule.

Wstęp

Rozprawa przygotowana została w języku angielskim i przedstawiona w formie cyklu trzech artykułów naukowych opublikowanych w prestiżowych czasopismach naukowych o wysokich współczynnikach cytowania oraz dołączonego jednego wniosku patentowego. Publikacje poprzedzone są krótkim wstępem, gdzie przedstawiona jest motywacja pracy, opisane są podstawy pracy ogniw fotowoltaicznych, opisane są ogniwa perowskitowe oraz bardzo fachowo podane są podstawy techniki drukowania z wykorzystaniem drukarek atramentowych.

Jeśli chodzi o trzy publikacje to ukazały się one w czasopismach naukowych o bardzo wysokim współczynniku cytowania (IF):

1. Wilk, B., Öz S., Radicchi E., Ünlü F., Ahmad T., Herman A.P., Nunzi F., Mathur S., Kudrawiec R., Wojciechowski K.

Green Solvent-Based Perovskite Precursor Development for Ink-Jet Printed Flexible Solar Cells

ACS Sus. Chem. Eng. 2021, 9 (10), 3920-3930

DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c09208

“Impact factor”: 7.8

Praca zacytowana 10 razy

2. Wilk, B., Sahayaraj S., Ziolk M., Babu V., Kudrawiec R., Wojciechowski K.,
Inkjet printing of quasi-2D perovskite layers with optimized drying protocol for efficient solar cells,

Adv. Mater. Technol. 2022, 2200606

<https://doi.org/10.1002/admt.202200606>

“Impact Factor”: 8.86

3. Ahmad, T., Wilk, B., Radicchi, E., Fuentes, R., Spinelli, P., Herterich, J., Castriotta, L. A., Dasgupta, S., Mosconi, E., De, F., Kohlstädt, M., Würfel, U., Di, A., Wojciechowski, K.,
New Fullerene Derivative as an n-Type Material for Highly Efficient, Flexible Perovskite Solar Cells of a p-i-n Configuration

Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 2004357.

DOI: 10.1002/adfm.202004357

“Impact factor”: 17.1

Praca zacytowana 23 razy

Kandydatka bardzo precyzyjnie opisuje swój wkład do każdej z tych publikacji, podaje IF czasopism w których te publikacje pojawiły się, a ja sprawdziłem ich cytowania. Pomimo olbrzymiej ilości prac w dziedzinie perowskitowych ogniw fotowoltaicznych prace te (choć są bardzo nowe) mają już znaczące cytowania (poza pracą drugą która ukazała się w roku 2022).

Do rozprawy dołączony jest także jeden wniosek patentowy zatytułowany:

A perovskite structure, a photovoltaic cell and a method for preparation thereof

Numer aplikacji: EP22461539.3, 25/04/2022

Autorzy wniosku: Wilk Barbara; Ivanovska Tanja; Wojciechowski Konrad

Czytając dołączone prace jestem pod wrażeniem osiągnięć naukowych autorki rozprawy. Fakt, że prace przeszły „sito recenzji” w czasopismach o bardzo wysokich IF wystarczająco weryfikuje ich poziom naukowy. Nie będę więc w swojej recenzji analizował dokładnie przedstawione tam wyniki badań. Podaję wyłącznie najważniejsze wyniki zawarte w tych pracach.

Praca pierwsza dotyczy podstawowego celu pracy doktorskiej czyli optymalizacji procesu drukowania odpowiedniej struktury ogniwa, optymalizacji tego procesu oraz charakteryzacji wykonanych struktur fotowoltaicznych. Warstwa perowskitowa wydrukowana została na podłożu elastycznym (folia ET) pokrytym warstwami IZO/PEDOT:PSS. Raportowana jest wydajność otrzymanego ogniwa (11.4%). Zaskoczył mnie tylko rozmiar podłoża. W celach pracy mowa o optymalizacji procesu druku ogniwa dla dużych podłoży (rozumiałem że rozmiary takie jak dla standardowych ogniwa krzemowych), natomiast w tej publikacji i następnych wykonano ogniwa o powierzchni 1 cm². Trochę więc mnie zdziwiło podkreślenie w tej pracy że wytworzono ogniwo o dużej powierzchni.

Praca druga (najnowsza) raportuje o nowej formule materiału perowskitowego nadającej się do druku w drukarkach atramentowych – 4F-PEA₂MA₄Pb₅I₁₆. Wytworzone kwazi-2D ogniwo charakteryzuje się wydajnością 10.6%. Trudno jest w tej chwili ocenić jaki potencjał aplikacyjny wynika z tej pracy. Raportowana wydajność jest „przyzwoita”, a więc zdecydują inne fakty, takie jak koszty tego rozwiązania, trwałość ogniwa, etc...

Praca trzecia, w moim odczuciu najciekawsza, dotyczy zmodyfikowanej struktury o wydajności z nowym materiałem transportującym elektrony optymalizowanym do druku. Wytworzone ogniwo (także o rozmiarze 1 cm²) wykazało wzrost wydajności do ponad 17%. To bardzo ciekawy wynik, a praca, mimo, że jest bardzo nowa, doczekała się już 23 cytowań!

Wysoki poziom załączonych publikacji jednoznacznie wskazuje, że kandydatka zasługuje na uzyskanie doktoratu.

Cele rozprawy przedstawione są krótko na stronie 7 pracy. Według autorki celem pracy była weryfikacja możliwości drukowania (z wykorzystaniem drukarek atramentowych)

odpowiednich struktur ogniw perowskitowych na dużych powierzchniach (jak wyżej już napisałem rozumiałem, że chodzi o rozmiary porównywalne z rozmiarem ogniw krzemowych).

Ogniwa perowskitowe badane są intensywnie przez wiele grup na świecie. Wykorzystane są różne techniki ich przygotowania, jak i różna ich architektura. Duże wrażenie robi podana na stronie 12 liczba publikacji naukowych na temat ogniw perowskitowych – ponad 16 000 do roku 2019. Dlaczego ten temat jest tak atrakcyjny wytłumaczono w tekście doktoratu zaczynając od strony 12. Według autorki ogniwa te mają szereg zalet. Należą do nich:

- a) możliwość regulacji przerwy wzbronionej,
- b) duża tolerancja na zdefektowanie struktury,
- c) wysokie współczynniki absorpcji światła.

Niestety ogniwa te mają także wiele wad. Podstawowa wada to nadal niska stabilność czasowa ogniw perowskitowych. W tej części rozprawy autorka pisze kilka zdań które mnie zaskoczyły. Po pierwsze twierdzi, że do dnia dzisiejszego nie znany jest koszt produkcji modułów fotowoltaicznych składających się z ogniw perowskitowych. Jest to zaskakujące stwierdzenie biorąc pod uwagę doniesienia o liniach produkcyjnych etc... Byłem przekonany, że koszty są znane i że tego typu ogniwa mogą konkurować na rynku z tradycyjnymi ogniwami krzemowymi.

Kolejne doniesienie (nie tylko zawarte w tej rozprawie) to problemy ze stabilnością ogniw w przypadku ich oświetlenia i podgrzania. A więc problemy ze stabilnością to nie tylko kwestia izolowania „serca” ogniwa od warunków atmosferycznych, co wydaje się proste do rozwiązania (warstwy barierowe), ale także niska odporność na podgrzanie i co gorsza na oświetlenie. Te fakty tłumaczą w moim odczuciu dosyć ostrożne, a nawet pesymistyczne, stwierdzenie podane na stronie 23 rozprawy, które cytuję za autorką pracy:

“This thesis brings into consideration the application of inkjet printing for perovskite solar cells production, which is currently in **an early stage of commercialization.**”

Ten fakt wskazuje wyłącznie jak dużo pracy nadal trzeba wykonać aby otrzymać konkurencyjne ogniwa i konkurującą (ekonomia) metodę ich wytwarzania.

Powyższe uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej oceny przedłożonej do recenzji pracy.

Podsumowanie recenzji

Forma złożenia rozprawy (cykl publikacji) jest godna polecenia, w szczególności jeśli prace opublikowane są w czasopismach o bardzo wysokim współczynnikach cytowalności. Oczywiście bardzo to ułatwia pracę recenzentowi rozprawy, bo załączone prace przeszły weryfikację przez recenzentów poszczególnych pism. Moja recenzja jest więc bardzo krótka. Nie opisuję zawartości prac, przedstawianych wyników i co one udowadniają. Nie oceniam też ich poziomu naukowego, bo to dokonali recenzenci pism i to pism o bardzo wysokich współczynnikach cytowalności. Czytając część wstępną do rozprawy miałem tylko jedną wątpliwość czy przedstawione na rysunku widmo absorpcji rzeczywiście należy opisywać wprowadzając pojęcie energii Urbacha, ale to drobna uwaga do wyjaśnienia na publicznej obronie pracy.

Podsumowując, uzyskane w rozprawie wyniki są **wartościowe. Uważam, że praca doktorska mgr. inż. Barbary Wilk spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w odpowiednich ustawach (według Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Art. 187)). Wnioskuje dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów postępowania.**

