

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Diany Małgorzaty Bobrowskiej
pt. *Synteza oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych
modyfikowanych nanocebulek węglowych***

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Marty Elizy Płońskiej-Brzezińskiej
na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku

Wielościenne fulereny, zwane także nanocebulkami węglowymi (CNO – z ang. *carbon nano-onions*) znane są od ponad 25 lat, jednak dopiero w ostatnie dekadzie zaczęły przyciągać szersze zainteresowanie naukowców i pojawiło się więcej artykułów na temat ich właściwości i możliwych zastosowań. Wybór tematyki badań w ramach pracy doktorskiej przez panią Dianę Bobrowską nie był jednak przypadkowy, gdyż jej promotorka, pani dr hab. Marta Płońska-Brzezińska od szeregu lat interesuje się tą formą alotropową węgla i jest rozpoznawaną w świecie specjalistką w tej dziedzinie. Należy podkreślić, że także Doktorantka, pani Diana Bobrowska, zdołała już opublikować i przedstawić na konferencjach, krajowych i międzynarodowych, szereg oryginalnych i interesujących wyników które uzyskała w badaniach nanocebulek węglowych. Taki dorobek naukowy upoważnia do przedstawienia rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru publikacji opatrzonego autotematem, ale Doktorantka podjęła jednak trud napisania rozprawy w tradycyjnej formie.

Układ rozprawy doktorskiej mgr Diany Małgorzaty Bobrowskiej jest klasyczny; tekst pracy, liczący 173 strony, jest podzielony na część literaturową, część eksperymentalną i część zawierającą wyniki badań własnych i ich dyskusję.

Przeгляд stanu wiedzy dotyczącej różnych form alotropowych węgla, ze szczególnym wyróżnieniem nano-cebulek węglowych został przedstawiony w rozdziałach 2 i 3 w sposób kompetentny, świadczący o dobrej znajomości tej tematyki przez Doktorantkę. Także rozdział 3, dotyczący organicznych ogniów

fotowoltaicznych, robi dobre wrażenie, jednak w kilku miejscach użyte sformułowania budzą wątpliwości. Przykładowo:

Pisząc o pochodnej fulereny PCBM na str. 41 Doktorantka stwierdza: „Oprócz wielu zalet, które posiada, czyli wysokiego powinowactwa elektronowego w stosunku do związków donorowych, szybkości *elektronowej* *większej niż $1\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$* , cechuje go *słaba absorpcja w zakresie widzialnym i niska energia poziomu LUMO*”. Domyślam się, że szybkość elektronowa oznacza ruchliwość elektronów (na str. 46 ten sam parametr nazywany jest raz mobilnością, a raz, poprawnie, ruchliwością), natomiast wskazywanie jako zalety wysokiego powinowactwa elektronowego, a jako wady niskiej energii poziomu LUMO jest nielogiczne, bo te parametry są ze sobą ściśle związane.

Niezbyt ściśle jest też omówienie rodzajów złączy objętościowych przedstawionych na rys. 12. Złącze objętościowe typu BHJ trudno jest nazwać jednorodnym, jak to jest napisane na str. 42, bo przecież istotą tego kompozytu jest niejednorodność, czyli rozdział faz, a ciągłość każdej z tych faz ma zapewnić transport nośników ładunku do przeciwległych elektrod. Rozmiary domen obydwu faz nie powinny przekraczać średniej drogi dyfuzji ekscytonów, które muszą dotrzeć do granicy międzyfazowej gdzie może zajść dysocjacja pary nośników ładunku, o czym zresztą pisze sama Doktorantka kilka stron dalej. Także struktura złącza na rys. 12.d wbrew opinii Doktorantki nie jest idealna, bo zaznaczona kolorem niebieskim faza akceptora zwiera obydwie elektrody, a powinna mieć kontakt tylko z katodą (tak jak faza donora ma kontakt tylko z anodą).

Zastrzeżenia budzi także omówienie charakterystyki prądowo-napięciowej typowego fotoogniwa przedstawionej na rys. 14. Wiele określeń jest opisanych nieprecyzyjnie, przykładowo, jaki sens ma napisanie przy omawianiu napięcia obwodu otwartego, że „... jest to bardzo ścisła zależność pomiędzy wartościami poziomów energetycznych oraz rodzajem stosowanych materiałów...”. Każdy materiał ma określoną strukturę poziomów elektronowych, cytowane zdanie jest znaczeniowo puste. Z kolei przy omawianiu prądu zwarcia, Doktorantka napisała: „...jego wartość pośrednio jest zależna od morfologii warstwy aktywnej, typu zastosowanego rozpuszczalnika oraz metody nakładania poszczególnych warstw ogniwa.”, tak jakby te trzy czynniki były od siebie niezależne, a przecież o morfologii

warstwy aktywnej decydują m.in. warunki jej wytwarzania, w tym rodzaj rozpuszczalnika i metoda nakładania warstwy. Także stwierdzenie, że „Prąd jest tym większy, im mniejsza jest przerwa energetyczna, gdyż więcej fotonów ulega absorpcji.” jest nieprawdziwe, wystarczy spojrzeć na wzór (2) na 46. W tym wzorze tylko parametr n (gęstość fotogenerowanych nośników ładunku) zależy od ilości absorbowanych fotonów i to nie bezpośrednio, bo utworzony ekscyton musi jeszcze dotrzeć do granicy faz i tam ulec dysocjacji, a parametr μ (ruchliwość nośników ładunku) zależy od różnych czynników (m.in. od morfologii) i półprzewodnik o mniejszej przerwie energetycznej może mieć niższą ruchliwość i w efekcie wartość prądu zwarcia opisana wzorem (2) może być niska. Kolejny przykład pochopnego formułowania też jest na str. 48: „Ruchliwość ładunku oraz wydajność dysocjacji ekscytonów jest zdeterminowana przez grubość warstwy aktywnej, która powinna wynosić ok. 100-200 nm.” Ruchliwość nośników ładunku jest cechą materiału i nie zależy od grubości warstwy, a wydajność dysocjacji ekscytonów zależy m.in. od morfologii, ale nie od grubości warstwy.

Takie nieścisle sformułowania budzą zdziwienie, bo Doktorantka dokonała przeglądu imponującego zbioru literatury i posiada odpowiednią wiedzę w tym zakresie, o czym świadczy to, że w innych miejscach tekstu te same zjawiska opisuje poprawnie.

W części eksperymentalnej wymienione są w szczegółowy sposób użyte materiały i odczynniki chemiczne, wymienione są stosowane techniki badawcze oraz omówione są metody syntezy nanocebulek węglowych, ich pochodnych oraz kompozytów, a także sposób budowy ogniw fotowoltaicznych o tzw. odwróconej strukturze. Ta część rozprawy została przygotowana bardzo starannie.

Ostatnia, najważniejsza część rozprawy, zawiera wyniki badań własnych i ich dyskusję. Tą część otwiera krótki rozdział zatytułowany „Cel pracy”, jednak ma on raczej charakter krótkiego streszczenia rozprawy, a cel pracy jest sformułowany niezbyt fortunnie (str. 75): „Głównym celem naukowym przeprowadzonych badań była kowalencyjna i niekowalencyjna funkcjonalizacja powierzchni CNO, dzięki której otrzymane materiały węglowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami fizykochemicznymi,...”. Przecież funkcjonalizacja powierzchni CNO była tylko narzędziem do osiągnięcia celu, którym, jak to wynika z całej rozprawy, było

otrzymanie nowych materiałów wykazujących pożądane właściwości, co zresztą Doktorantce znakomicie się udało.

W rozdziale 5 omówione są wyniki charakteryzacji kompozytów zawierających nikiel i cynk oraz nanocebulki węglowe. Pani Diana Bobrowska zastosowała do tych badań bardzo szerokie spektrum technik badawczych. Ale podobnie jak w części literaturowej, Doktorantka nie ustrzegła się nieściślych sformułowań. Przykładowo, na str. 87 stwierdziła: „CNO ze względu na słabe oddziaływania van der Waalsa wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów, co jest zauważalne na zdjęciu SEM (Rys. 20c). Ze względu na dużą powierzchnię właściwą materiału węglowego, cząsteczki $\text{Ni}(\text{OH})_2$ podczas syntezy zostają homogenicznie rozmieszczone na powierzchni CNO.” Powyższe stwierdzenia sugerują, że CNO agregują dlatego, że oddziaływania van der Waalsa są słabe, a równomierne rozmieszczenie cząsteczek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wynika z dużej powierzchni właściwej materiału węglowego. Niezrozumiałe jest także zdanie ze str. 89: „Porowatość struktury materiału węglowego determinuje przewodnictwo jonowe, które w rezultacie jest mobilnością jonów w głąb warstwy materiału na powierzchni elektrody (porów).” Przewodnictwo nie jest mobilnością (cokolwiek to znaczy), a druga część zdania wskazuje, że na powierzchni porów jest warstwa jakiegoś materiału do którego wnikają jony.

Te krytyczne uwagi dotyczą jednak tylko niezbyt precyzyjnego sposobu formułowania tez przez Doktorantkę, natomiast należy podkreślić, że ilość zebranego materiału doświadczalnego i różnorodność stosowanych technik zasługują na uznanie i dowodzą bardzo dobrego i wszechstronnego przygotowania pani Diany Bobrowskiej do prowadzenia zaawansowanych badań nowych materiałów. Szczególnie ważne są wyniki badań właściwości elektrochemicznych kompozytów zawierających CNO i $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lub NiO , a zaprezentowana wnikliwa analiza wyników elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dowodzi głębokiej wiedzy Doktorantki w tej dziedzinie. Wykazanie, że wytworzone kompozyty $\text{CNO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ lub CNO/NiO mają korzystne właściwości elektrochemiczne i mogą znaleźć szereg zastosowań należy uznać za sukces pani Diany Bobrowskiej.

Równie dobre wrażenie robi analiza wyników badań kompozytów CNO i tlenku lub wodorotlenku cynku przedstawiona w rozdziale 5.3. Doktorantka opracowała oryginalną metodę wytwarzania takich kompozytów z zastosowaniem m.in.

modyfikacji powierzchni CNO odpowiednio dobranymi surfaktantami. Struktura otrzymanych kompozytów została wszechstronnie scharakteryzowana, a ponadto Doktorantka wykorzystwała warstwy wytworzonych kompozytów do skonstruowania ogniw fotowoltaicznych o tzw. odwróconej strukturze. Ten rodzaj struktury jest coraz częściej wykorzystywany w wytwarzaniu organicznych i hybrydowych ogniw fotowoltaicznych oraz fotodiod, gdyż zwiększa on trwałość tych urządzeń, a ponadto stwarza szansę na wytworzenie całego urządzenia metodami roztworowymi, w szczególności technikami drukarskimi, co stanowi przecież cel badań w dziedzinie elektroniki organicznej. Przedstawione na rys. 37 charakterystyki oraz wyliczone parametry ogniw zamieszczone w tabeli 12 są co prawda dalekie od zachowania oczekiwanego od ogniwa fotowoltaicznego, ale przecież celem tych badań nie była optymalizacja ogniw, a jedynie wykazanie, że wytworzone kompozyty nadają się do zastosowania w ogniwach z odwróconą strukturą. Szkoda, że Doktorantka nie przeanalizowała widocznej zależności napięcia obwodu otwartego od składu kompozytu CNO/ZnO, bo to wydaje się najciekawszym efektem zaobserwowanym dla tych ogniw. Ponownie czuję się zobowiązany, aby zwrócić uwagę na często nieprecyzyjne określenia stosowane przez Doktorantkę. Na str. 118 czytamy: „W OPV wykorzystano już fulereny czy nanorurki węglowe, jednak otrzymane parametry oraz wydajności PV, które są ściśle związane z przerwą energetyczną pomiędzy donorem a akceptorem warstwy aktywnej, są nadal zbyt małe, a ich trwałość niezbyt satysfakcjonująca, aby móc je wykorzystywać na skalę przemysłową [8,330–332].” Nie wiadomo, co Doktorantka nazywa przerwą energetyczną pomiędzy donorem a akceptorem, dziwi także, że pisząc o słabych parametrach organicznych ogniw fotowoltaicznych powołuje się na publikacje z roku 2001 [330] i roku 2004 [332]. Przecież w literaturze można znaleźć dużo nowszych publikacji opisujących OPV o znacznie lepszych parametrach.

W ostatnim rozdziale pani Diana Bobrowska przedstawiła wyniki badań CNO zmodyfikowanych kowalencyjnie pochodnymi ferrocenowymi; opisana została ich synteza oraz charakterystyka struktury z wykorzystaniem spektroskopii wibracyjnych, analizy termogravimetrycznej, SEM, spektrofluorymetrii oraz analizy elektrochemicznej. Ta ostatnia technika została wykorzystana do oszacowania poziomów HOMO i LUMO otrzymanych pochodnych ferrocenowych CNO, co było wstępem do wykorzystania tych materiałów do wytworzenia warstwy aktywnej typu

złącza objętościowego w fotoogniwie. W warstwie tej pochodna ferrocenowa CNO pełniła rolę akceptora, a jako donor użyto pochodnej politiofenu. W rozprawie nie znalazłem jednak informacji o tej pochodnej politiofenu; z użytego skrótu P3HT można się domyślać, że był to poli(3-heksylotiofen-2,5-diyl), ale nie podano, jaka była masa cząsteczkowa i jej dyspersja, ani czy był to regioregularny P3HT, a przecież morfologia i właściwości warstw P3HT, oraz parametry urządzeń optoelektronicznych wytwarzanych z tymi warstwami bardzo silnie zależą od wyżej wymienionych cech makrocząsteczek P3HT. Wytworzone ogniwa fotowoltaiczne nie były optymalizowane, zatem wykazywały słabe parametry (tabela 16); nawet najlepsze z nich, z udziałem pochodnej ferrocenowej CNO-4, mimo że wykazywała stosunkowo wysoką wydajność PCE równą 5,10 %, to miała bardzo niski współczynnik wypełnienia (31%), co świadczy prawdopodobnie o zbyt wysokiej rezystancji na złączach półprzewodnik/elektrody. Ale nie obniża to wartości tych badań i uzyskanych wyników, interesujące jest wykazanie pewnej korelacji pomiędzy wynikami badań elektrochemicznych (oszacowane poziomy HOMO i LUMO) i parametrami ogniów fotowoltaicznych.

W podsumowaniu stwierdzam, że uwagi krytyczne zawarte w recenzji nie umniejszają mojej pozytywnej oceny pracy doktorskiej. Stwierdzam, że rozprawa pani mgr Diany Małgorzaty Bobrowskiej pt. *Synteza oraz charakterystyka właściwości fizykochemicznych modyfikowanych nanocebulek węglowych* spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych i zwracam się do Rady Wydziału Biologiczno-Chemicznego Uniwersytetu w Białymstoku z wnioskiem o dopuszczenie pani mgr Diany Małgorzaty Bobrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Przedstawiam także wniosek o uznanie tej pracy doktorskiej za wyróżniającą.



Prof. dr hab. Jacek Ulański