



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

dr hab. Andrzej Eilmes, prof. UJ
Zakład Metod Obliczeniowych Chemii
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
eilmes@chemia.uj.edu.pl

Kraków, 7 listopada 2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Zygmunta Stoczewskiego
pt. „Modelowanie właściwości barwników i procesów elektronowych w
kompleksach fotouczulacz-półprzewodnik na przykładzie wybranych
antocyjanidyn i pochodnych tetrahydrochinoliny pod kątem ich
wykorzystania w ogniwach typu DSSC”**

Wydział Chemii

Rozprawa doktorska mgr. inż. Zygmunta Stoczewskiego pt. *Modelowanie właściwości barwników i procesów elektronowych w kompleksach fotouczulacz-półprzewodnik na przykładzie wybranych antocyjanidyn i pochodnych tetrahydrochinoliny pod kątem ich wykorzystania w ogniwach typu DSSC* została przygotowana w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod opieką prof. dr. hab. Szczepana Roszaka. Pracę przedstawiono w postępowaniu o nadanie stopnia w dziedzinie nauki ścisłe i przyrodnicze, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Praca została poświęcona wykorzystaniu metod chemii kwantowej do badania przeniesienia elektronu w kompleksach barwnik/ditlenek tytanu, interesujących z powodu potencjalnych zastosowań w uczulanych barwnikiem ogniwach fotowoltaicznych. Tematyka ta wpisuje się w aktywnie rozwijany nurt badań. Nie do pomyślenia jest osiągnięcie zakładanych celów redukcji emisji CO₂ bez upowszechnienia odnawialnych źródeł energii, zwłaszcza energii słonecznej. Co prawda oparte na krzemie ogniwa fotowoltaiczne odniosły wielki sukces – technologiczny i komercyjny, jednak w naturze ludzkiej zawarte jest ustawiczne poszukiwanie nowych rozwiązań. W przypadku ogniw słonecznych miałyby to być układy wydajniejsze, tańsze, łatwiejsze w produkcji i eksploatacji, przyjazne dla środowiska. Jako jedną z przyszłościowych technologii wymienia się ogniwa uczulane barwnikiem (DSSC). Klasycznym przykładem jest ogniwo Grätzela: ditlenek tytanu (TiO₂) uczulany związkiem rutenu. Będąc wdzięcznym obiektem badań laboratoryjnych ogniwo to nie nadaje się do komercjalizacji, w oczywisty sposób nie spełniając żadnego z zakładanych celów: zawiera w swym składzie dwa z czterech najdroższych metali, toksyczny związek metalu ciężkiego, ciekły elektrolit komplikujący konstrukcję a wydajność układu jest znacznie niższa od osiągniętych ogniw krzemowych. Alternatywą proponowaną dla barwnika rutenowego są barwniki czysto organiczne, w tym związki pochodzenia naturalnego. Te ostatnie pozyskiwane z roślin są nieszkodliwe, jednak wydajności opartych na nich ogniw są bardzo niskie, mimo wielu prób opisanych w literaturze. Jest to sytuacja niewątpliwie bardzo frustrująca dla konstruktorów DSSC – z drugiej strony, można mieć nadzieję, że przyciągając uwagę badaczy, doprowadzi w końcu do powstania przełomowego pomysłu.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Praca mgra Stoczewskiego jest przyczynkiem do prób powiązania możliwych do obliczenia metodami kwantowochemicznymi własności układu barwnik-półprzewodnik z parametrami ogniwa DSSC.

Rozprawa została przygotowana w standardowy sposób, jako klasyczna dysertacja składająca się z 6 rozdziałów i suplementu. Rozdział 1 to wprowadzenie do zasadniczej części pracy. Przedstawia ogólne informacje o efekcie fotowoltaicznym i konstrukcji ogniw słonecznych a następnie bardziej szczegółowo omawia ogniwa uczulane barwnikiem, w tym procesy mające wpływ na ich funkcjonowanie. Osobny podrozdział dotyczy zastosowania barwników antocyjaninowych jako fotouczulaczy w DSSC. Podrozdział 1.6 omawia zasady formalizmu teorii funkcjonału gęstości (DFT) i jej wersji zależnej od czasu (TD DFT) jako metodologii wykorzystywanej w rozprawie do opisu struktury elektronowej i przejść optycznych w badanych układach. Ostatni podrozdział we wstępie poświęcony jest modelowi rozpuszczalnika ciągłego i jego zastosowaniu przy obliczaniu elektronowych widm absorpcji i emisji. Co do zwartości wstępu mam pewne uwagi, które przedstawię w dalszej części recenzji.

Cele pracy zostały zdefiniowane w półstronicowym rozdziale 2. Były nimi badania przeniesienia elektronu i czynników nań wpływających w układach związków flawyliowy-TiO₂, modelowanie charakterystyki prądowo-napięciowej ogniw na podstawie parametrów otrzymywanych metodami kwantowochemicznymi oraz badanie wpływu zmian strukturalnych w barwnikach tetrahydrocholinowych w modelowych kompleksach z Ti(OH)₄. Jednostronicowy rozdział 3 omawia metodologię stosowaną w pracy. Dodatkowe informacje na ten temat znajdują się też w dalszych rozdziałach.

Najobszerniejszy rozdział 4 dotyczy właściwości kationów antocyjanidyn (pelargonidyny, cyjanidyny, delfinidyny i tricetynidyny) oraz ich kompleksów z klastrami modelującymi kryształ ditlenku tytanu. Omówienie wyników Autor zaczyna od struktur kationów w stanie podstawowym i w pierwszym singletowym stanie wzbudzonym, przechodząc następnie do ich widm absorpcyjnych i emisyjnych. W dalszej części próbuje określić możliwość samorzutnego przeniesienia elektronu z barwnika do TiO₂. Kolejny podrozdział omawia modelowanie charakterystyki prądowo-napięciowej ogniw z wykorzystaniem modelu opisanego w publikacji Promotora rozprawy. Choć model w swej konstrukcji bazuje na wielu przybliżeniach, samą próbę dokonania takich oszacowań uważam za bardzo ciekawą. Następnie opisane zostały wyniki otrzymane dla kompleksów barwnik-TiO₂ w podziale na fizysorpcję w fazie gazowej, chemisorpcję w fazie gazowej lub w wodzie na krystalicite anatazu lub rutyłu; Autor skupia się na widmach elektronowych oraz wzajemnym położeniu orbitali granicznych barwnika i TiO₂ jako czynnika warunkującym efektywność wstrzyknięcia elektronu do półprzewodnika. W kolejnych podrozdziałach omówiono wpływ różnych rozpuszczalników na kompleks cyjanidyna-anataz, szczególnie przypadki chemisorpcji cyjanidyny lub jej pochodnych na anatazie oraz wpływ funkcjonału korelacyjno-wymiennego na wyniki. Ten ostatni punkt powinien pojawić się w rozprawie znacznie wcześniej – wszak sprawdzenie metodologii powinno poprzedzać „produkcyjną” fazę obliczeń. W przypadku większości badanych układów barwnik-półprzewodnik Autor konkluduje, że ze względu na niedopasowanie poziomów energetycznych nie zachodzą warunki umożliwiające efektywne przeniesienie elektronu do TiO₂. Pewne

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



interesujące wyniki pojawiają się w części dotyczących szczególnych przypadków oddziaływania cyjanidyny z anatazem. Szkoda, że tej części nie rozbudowano (np. próbując łączyć obiecujące przypadki) – domyślam się, że mogło zabraknąć czasu na dalsze badania.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki uzyskane dla pochodnych tetrahydrocholiny, jako przykładowego układu z donorem i akceptorem połączonymi mostkami sprzężonych wiązań π o wzrastającej długości. Omówiono widma elektronowe izolowanych barwników oraz przypadek kompleksu tworzonego przez jedną z pochodnych z $\text{Ti}(\text{OH})_4$. W odróżnieniu od poprzedniego, w rozdziale tym Autor porównuje wyniki obliczeń TD DFT z danymi eksperymentalnymi.

Rozprawę kończy podsumowanie w rozdziale 6. Trudno jednoznacznie stwierdzić, na ile cele pracy zostały osiągnięte. Jeśli rozumieć je jedynie jako próbę zbadania metodologii, to oczywiście ten cel został zrealizowany. Nie uzyskano jednak predyktywnego poziomu modelu, tzn. wobec rozbieżności między przewidywaniami teoretycznymi a eksperymentem, metodologia nie wydaje się gotowa do wspierania poszukiwań doświadczalnych nowych układów poprzez przewidywanie trendów. Autor zdaje sobie z tego sprawę, dyskutując w podsumowaniu obserwowane rozbieżności, ich prawdopodobne przyczyny oraz możliwe perspektywy dalszych badań. Mimo problemów ze zgodnością wyników z doświadczeniem, praca dostarczyć może cennych wskazówek metodologicznych. W tym kontekście interesujące jest modelowanie czasów transferu elektronu w kompleksach barwnik-półprzewodnik.

Jak się wydaje, wyniki uzyskane w trakcie badań nie zostały opublikowane. Jedyną pracą mgra Stoczewskiego pokazywaną w tej chwili (początek listopada 2024) przez bazy bibliograficzne jest publikacja w *Spectrochimica Acta A* ujęta w spisie literatury jako pozycja [357]. Nie przedstawia ona jednak wyników zawartych w rozprawie. Zapewne jednak, po dokonaniu odpowiedniej selekcji, część rezultatów posłuży do przygotowania publikacji – być może Autor nie miał dotąd czasu na te działania.

Po lekturze dysertacji nasuwa mi się szereg pytań lub komentarzy, część których podaję poniżej.

- Znaczna część rozdziału 4 poświęcona jest badaniom układów z kationami flawyliowymi. Autor komentuje w różnych miejscach zgodność (lub jej brak) wyników z danymi doświadczalnymi, jednak zabrakło mi zbiorczej dyskusji porównującej wyniki z danymi dotyczącymi parametrów ogniw barwnikowych zawartymi w tabeli 1.1. Oczywiście, biorąc pod uwagę przybliżenia modelu z jednej strony oraz mnogość czynników wpływających na wyniki doświadczalne – z drugiej, zapewne trendy byłyby w dużej mierze przypadkowe. Jednak taka dyskusja uporządkowałaby w pewnej mierze nagromadzone informacje.
- Jedyna wzmianka porównująca widma obliczone w rozdziale 4 z eksperymentem znajduje się na stronie 81 i stwierdza, że widma teoretyczne są przesunięte o 50-100 nm w stronę wyższych energii. Należało podać bardziej szczegółowe dane (i przedyskutować je) a także, na ile to jest możliwe ze względu na dostępność widm doświadczalnych, pokazać przykładowe porównanie wykresów (to ostatnie dotyczy także



rozdziału 5). Tymczasem jedyne porównanie widma obliczonego ze zmierzonym znajduje się we wstępie (str. 56). W tym przypadku pominięto wszelkie informacje o użytej metodzie (funkcjonał, baza funkcyjna, rozpuszczalnik) – nie ma nawet nazwy ani wzoru badanego związku.

- W rozdziale 4.7 badano wpływ funkcyjonału na widma obliczane dla kompleksu cyjanidyna-anataz. W tym przypadku nie było zapewne możliwości porównania z eksperymentem. Warto było uprościć układ do samego barwnika (cyjanidyny i/lub innego badanego związku) i porównać wyniki z widmami doświadczalnymi. Dzięki temu można było określić błąd w modelowaniu widm różnymi funkcyjonałami korelacyjowymi i ewentualnie dostarczyć argumenty przemawiające za wyborem dokonany w pracy (PBE0).
- Na ile się orientuję, ze względu na sposób prowadzenia obliczeń energii w *state specific solvation* w Gaussianie nie ma możliwości optymalizacji geometrii stanu wzbudzonego tą metodą. Wobec tego w tabeli 4.1 różnice energii $\Delta E_{N-P}(S_1)$ oznaczone SS są zapewne różnicami energii stanu wzbudzonego otrzymanego w solwatacji specyficznej dla geometrii otrzymanej w podejściu LR lub CLR – co dobrze było wyjaśnić. Analogicznie, co oznacza sformułowanie na str. 200: „Pełna relaksacja geometryczna układu barwnik-rozpuszczalnik (modelowanego w procedurze SS)”? Jak relaksowano geometrię metodą SS?
- W części dotyczącej badania układów uczulacz-TiO₂ zabrakło wyjaśnienia, jak wybrano i skonstruowano klastry modelujące anataz i rutil. Dlaczego akurat takie rozmiary i struktury geometryczne? Nie jest też jasne, czy przy kotwiczeniu barwnika optymalizowano całą strukturę, czy też jakaś część była zamrażana.
- W rozdziale 3 niefortunne było pokazanie energii oddziaływania barwnik-TiO₂ dopiero po omówieniu części wyników. Po pierwsze, wartości energii fizysorpcji i chemisorpcji wskazują, że badane cząsteczki nie zawsze zastosowały się do założonego sposobu oddziaływania – wobec czego podział wyników na podrozdziały o fizysorpcji i chemisorpcji jest nie całkiem adekwatny. Po drugie, dane z tabeli 4.30 można było wykorzystać w interpretacji wyników, np. dlaczego w części przypadków obliczone przesunięcia widm przy fizysorpcji są mniejsze niż przy chemisorpcji albo dlaczego przy fizysorpcji na anatazie przesunięcia są w przeciwną stronę niż dla rutilu. W rozdziale 4.6 stwierdzenia „może sugerować lepsze oddziaływanie pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem” (str. 157), „wyniki te mogą wskazywać na poprawę oddziaływania pomiędzy półprzewodnikiem a fotouczulaczem” (str. 162) można było łatwo poprzeć lub sfalsyfikować obliczając energie wiązania barwnika na klastrze.
- Mam wrażenie, że na str. 82 w rozdziale 4.1.5 Autor sugeruje, że związki o dużych przesunięciach Stokesa są lepszymi fotouczulaczami. Dlaczego? Duże przesunięcie Stokesa oznacza znaczne obniżenie energii przy relaksacji stanu wzbudzonego, tymczasem w następnym rozdziale 4.1.6



Autor pokazuje, że relaksacja stanu S_1 uniemożliwia samorzutne przeniesienie elektronu na TiO_2 .

- W rozdziale 4.1.7 J_{max} i V_{max} to chyba nie „maksymalne wartości gęstości prądu i napięcia” a raczej gęstość prądu i napięcie przy maksymalnej mocy ogniwa? Jeśli jest inaczej, to przydałoby się wyjaśnić, jak je wyznaczono.
- W rozdziale 4.5 Autor podaje statyczne stałe dielektryczne rozpuszczalników użytych w modelu PCM. I od nich zależą energie orbitali granicznych na wykresie 4.47. Natomiast, jak sam Autor pisze we wstępie, pionowe wzbudzenie jest procesem nierównowagowym i energia stanu wzbudzonego zależy od wartości optycznej stałej dielektrycznej. Gdyby Autor podał te wartości (znajdujące się choćby w plikach wynikowych Gaussiana), łatwo wyjaśniłby, dlaczego widma chinoliny i toluenu na rys. 4.48 odstają od pozostałych (i dlaczego w przeciwną stronę). Może ułatwiłoby to też analizę zmian w pochodzeniu przejść w tabelach.
- Str. 163: wzrost intensywności widma absorpcyjnego jeszcze nie świadczy o synergii. Zamiast jednego mamy dwa chromofory, więc widmo ma prawo być dwa razy bardziej intensywne. Synergia byłaby wtedy, gdyby intensywność wzrosła więcej niż dwukrotnie – powinno się znormalizować widmo do liczby chromoforów i wynik byłby czytelniejszy.
- Czy wybór 3000 cm^{-1} jako szerokości połówkowej pasm w wizualizowanych widmach był całkiem arbitralny, czy dokonany na podstawie jakichś przesłanek (np. zgodności szerokości pasm w otrzymanych widmach z doświadczeniem)?
- W rozdziale 4.2.1.4 dla kompletności opisu należało podać sposób obliczania J_{DA} .

Oprócz powyższych uwag dotyczących treści rozprawy mam także komentarze odnośnie jej struktury oraz prezentacji.

- Omówienie rodzajów ogniw słonecznych w podrozdziale 1.3 wstępu nie wnosi niczego do dalszej części pracy. Przydałoby się natomiast omówienie odmian polimorficznych TiO_2 i znanych z literatury różnic w zachowaniu układów z anatazem i rutylem – wszak ich analiza zajmuje znaczną część rozdziału 4. We wstępie poświęcono sporo miejsca barwnikom antocyjaninowym, natomiast pominięto barwniki badane w rozdziale 5. W ich przypadku także przydałby się przegląd aktualnego stanu badań.
- Informacje o metodologii rozsiane są po całej rozprawie, tymczasem rozdział 3 jest bardzo krótki. Można było przenieść do niego opisy schematów obliczeniowych.
- Objasnienia części oznaczeń użytych w tabeli 1.1 na str. 43 pojawiają się dopiero na str. 86. Rozszyfrowanie skrótu LHE (*Light Harvesting Efficiency*) w rozdziale 4.1.7 pozostawiono domyślności czytelnika.
- Nie bardzo rozumiem, po co część tabel przeniesiono do Suplementu. Jest on na tyle krótki, że pozostawienie tych danych na swoim miejscu nie zwiększyłoby nadmiernie objętości rozdziałów.



- Autor nie ustrzegł się błędów interpunkcji i literówek. W dodatku ma tendencję do stosowania kalek z języka angielskiego. W wyniku tego w pracy mowa m. in. o „komponowaniu DSSC” (str. 27), „dekompozycji” związków (str. 36), „spreparowanym” ogniwie (str. 41), „konceptie” (str. 49), „dystrybucji ładunków” (str. 71), „korespondujących przesunięciach Stokesa” (str. 83), „lokacji początkowej” (str. 95), „tabeli raportującej kompozycję” (str. 118), czy wreszcie o „przestrzeni skomponowanej ekskluzywnie” (str. 200). Poprawnym tłumaczeniem *frontier orbitals*, oddającym znaczenie słowa *frontier*, są „orbitale graniczne”, nie „frontalne”. Pojawiają się też pułapki logiczne (str. 167): „... sygnały te ulegają wzmocnieniu lub wygaszeniu. Natomiast ich położenie nie pozostaje niezaburzone”. Mimo tych usterek nie miałem jednak kłopotów z czytaniem pracy.

Podsumowanie.

Praca dowodzi, iż Autor dysponuje wiedzą dotyczącą tematyki ogniw fotowoltaicznych i ma rozeznanie w aktualnym stanie badań w tej dziedzinie. Zna także metodologię obliczeń kwantowochemicznych i potrafi ją w wykorzystać w praktyce. Potrafi też postawić problem badawczy i zaproponować sposoby jego rozwiązywania. Tematyka pracy dotyczy aktualnych problemów naukowych; wyniki uzyskane w trakcie wykonanych badań mogą dostarczać cennych wskazówek na przyszłość, wnoszą zatem nowy wkład w dyscyplinę.

Po zapoznaniu się z pracą doktorską mgr. inż. Zygmunta Stoczewskiego stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim, zarówno zwyczajowe jak i formalne określone przez art. 187 ust. 1-2 Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668, z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie p. Stoczewskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia.

dr hab. Andrzej Eilmes, prof. UJ

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl