



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Wiktora Żurawia
zatytułowanej „Development of lead-reduced perovskite photovoltaics”

Na przestrzeni ostatnich dwóch dekad nastąpił niezwykle dynamiczny rozwój najnowszej generacji ogniw słonecznych, tj. ogniw perowskitowych. Sprawność perowskitowych ogniw słonecznych w tym okresie wzrosła z 3,8% do 27%, co czyni je jedną z najszybciej rozwijających się technologii w tej dziedzinie. Po osiągnięciu poziomu powyżej 25% sprawności badania koncentrują się nie na dalszym zwiększaniu wydajności, lecz w dużej mierze na poprawie ich stabilności, np. poprzez optymalizację powierzchni międzyfazowych, oraz skalowalności procesów wytwarzania. Ogniw perowskitowe, dzięki wysokiej sprawności konwersji energii oraz niskim kosztom produkcji, mają potencjał nie tylko konkurować z technologią krzemową w zastosowaniach przemysłowych, lecz także rozszerzyć zakres wykorzystania fotowoltaiki o nowe formy i powierzchnie. Elastyczne, lekkie, tanie i wydajne ogniw perowskitowe mogą w niedalekiej przyszłości znaleźć zastosowanie w urządzeniach codziennego użytku. W przypadku urządzeń powszechnego użytku słabą stroną obecnie rozwijanej technologii perowskitowej jest zawartość ołowiu w warstwie aktywnej, co rodzi obawy dotyczące wpływu na środowisko. Z tego względu istotnym kierunkiem badań staje się poszukiwanie alternatywnych, mniej toksycznych związków perowskitowych. Rozprawa, przedstawiona do recenzji, doskonale wpisuje się w ten niezwykle aktualny i dynamicznie rozwijający się nurt badań prowadzonych w obszarze fotowoltaiki perowskitowej.

Rozprawa doktorska mgr. Wiktora Żurawia została wykonana na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem prof. Roberta Kudrawca, (Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych) oraz dr. Łukasza Przypisa (Saule Technologies) jako promotora pomocniczego. Niniejsza rozprawa koncentruje się na istotnych zagadnieniach dotyczących rozwoju oraz ograniczeń funkcjonowania ogniw słonecznych na bazie perowskitów halogenkowych metali. Szczególną uwagę poświęcono badaniom nad minimalizacją zawartości ołowiu poprzez redukcję grubości perowskitowej warstwy aktywnej lub zastąpienie ołowiu

mniej toksyczną cyną. Innym podjętym ważnym aspektem było przeprowadzenie badań nad rozwojem elastycznych perowskitowych ogniw słonecznych i modułów o zwiększonej powierzchni ($\geq 1 \text{ cm}^2$) dla różnych składów perowskitu.

Rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim, liczy ok. 109 stron łącznie z załącznikami i ma typowy układ dla prac doktorskich bazujących na publikacjach. Praca charakteryzuje się dużą przejrzystością przekazywanych treści oraz wysokim poziomem edytorskim. Rozprawa ta opiera się na cyklu trzech spójnych tematycznie artykułów, poprzedzonych wstępem literaturowym, opublikowanych w prestiżowych czasopismach; *ACS Applied Energy Materials*, *ACS Energy Letters* (2), oraz jednym międzynarodowym zgłoszeniem patentowym (numer zgłoszenia PCT/EP2024/061436). Niewątpliwie ocena poziomu rozprawy jest znacznie ułatwiona dla recenzenta w sytuacji, gdy uzyskane wyniki zostały opublikowane w renomowanych czasopismach i tym samym zostały one zweryfikowane przez międzynarodowych ekspertów.

Choć forma rozprawy doktorskiej opartej na cyklu publikacji staje się coraz bardziej powszechna, wymaga – moim zdaniem – odpowiednio pogłębionego wstępu literaturowego oraz szerszego omówienia osiągnięć zaprezentowanych w poszczególnych artykułach, czego w tym przypadku wyraźnie brakuje. W niniejszej rozprawie wstęp, obejmujący 26 stron i oparty na 96 pozycjach literaturowych, wydaje się zbyt zwięzły w stosunku do złożoności poruszanej problematyki oraz bogactwa dostępnych publikacji w tej dziedzinie. Jednocześnie należy podkreślić, że część literaturowa, choć ograniczona objętościowo, została starannie opracowana i zapewnia odpowiednie tło do prowadzenia zamierzonych badań. Część literaturową otwiera bardzo krótkie, dwustronicowe wprowadzenie do technologii ogniw fotowoltaicznych, w tym jednostronicowe omówienie perowskitów metalo-halogenkowych. Dalej następuje, także bardzo zwięzłe, dwustronicowe i – moim zdaniem – zbyt skromne przedstawienie architektury oraz podstawowych komponentów perowskitowych ogniw słonecznych, a także ich zasad działania. Kolejny podrozdział odnosi się do zagadnień związanych z toksycznością ołowiu na różnych etapach przygotowywania i pracy ogniw perowskitowych oraz analizy głównego wyzwania związanego z perowskitami cynowymi, proponowanymi jako główna alternatywa dla perowskitów ołowiowych (przegląd danych literaturowych kończy się w zasadzie na 2021 roku, cf. *Challenges and strategies toward long-term stability of lead-free tin-based perovskite solar cells*, *Commun Mater* 2022, 3, 104). W omawianym przypadku brak jest odniesienia do materiałów perowskitowych i perowskitoidowych wolnych od ołowiu, zawierających jony metali takich jak Ge, Sb, Bi, w tym podwójnych perowskitów, które również są przedmiotem badań w kontekście wytwarzania ogniw fotowoltaicznych (cf. *Recent Trends and Challenges in*

Lead-Free Perovskite Solar Cells: A Critical Review, ACS Appl. Energy Mater. 2024, 7, 1382). Kolejne dwa podrozdziały zawierają, odpowiednio, przegląd technik wytwarzania cienkich filmów perowskitowych oraz opis metod charakteryzacji ogniw perowskitowych.

Opis wyników własnych obejmuje cykl trzech publikacji oraz jednego zgłoszenia patentowego, które koncentrują się na opracowaniu i wytwarzaniu ogniw perowskitowych o obniżonej zawartości ołowiu. W pierwszej pracy opublikowanej w ACS Appl. Energy Mater. 2024, *Facile Preparation of Large-Area, Ultrathin, Flexible Semi-Transparent Perovskite Solar Cells via Spin-Coating*, podjęto bardzo ambitne zadanie minimalizacji zawartości ołowiu poprzez redukcję grubości aktywnej warstwy perowskitowej w elastycznych, półprzezroczystych ogniwach słonecznych. We wstępie tej pracy autorzy trafnie zaznaczają, że takie podejście łączy się z szeregiem technologicznych wyzwań związanych z wytworzeniem odpowiedniej jakości jednorodnej ultracienkiej warstwy, co ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wysokiej jakości warstw perowskitowych. Przy zastosowaniu prostej metody mokrej, tj. nanoszenie metodą wirowania (spin-coating) ultracienkiej warstwy perowskitu w jednoetapowym procesie, kluczowe dla osiągnięcia zamierzonego celu było przygotowanie odpowiedniej jakości roztworów prekursorowych perowskitu MAPbI₃. W efekcie uzyskane tusze wykazały wąski rozkład wielkości cząstek koloidalnych w granicach 100 nm i umożliwiły efektywne wytworzenie ogniwa słonecznego z najcieńszą, jak dotąd warstwą perowskitu uzyskaną za pomocą techniki powlekania obrotowego. Dla ogniw opartych na 30 nm warstwie MAPbI₃ uzyskano sprawność na poziomie 5,7% w standardowych warunkach, a dla warstwy 10 nm osiągnięto sprawność 1,9%. Z obowiązku recenzenta zauważam, że w omawianym przypadku zabrakło szerszego kontekstu oraz odniesienia do zagadnienia formowania wysokiej jakości cienkich warstw perowskitowych, w tym z udziałem MAPbI₃. Na przykład, już od dłuższego czasu wiadomo, że tusze oparte na materiałach perowskitowych otrzymywanych metodą syntezy mechanochemicznej pozwalają na precyzyjną kontrolę stechiometrii i sprzyjają formowaniu się ziaren o stosunkowo dużych rozmiarach krystalicznych, cf. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 28418 lub Adv. Mater. 2022, 34, 2107420. Ponadto zabrakło uzasadnienia wyboru perowskitu MAPbI₃, czyli materiału bardzo wrażliwego na degradację poprzez obróbkę cieplną, względem mieszanych układów FA_{1-n}CSnPbI₃ lub FA_{1-n}MA_nPbI₃, których użycie prowadzi do urządzeń o lepszych właściwościach użytkowych.

Druga praca, *Carboxylic Acid-Assisted Synthesis of Tin(II) Iodide: Key for Stable Large-Area Lead-Free Perovskite Solar Cells*, ACS Energy Lett. 2024, 9, 4509, dotyczy wytwarzania ogniw słonecznych opartych na perowskitach halogenkowych cyny, których otrzymywanie stanowi znacznie większe wyzwanie w porównaniu z ich analogami ołowiovymi, ze względu na wysoką podatność związków cyny(II) na utlenianie do układów cyny(IV). W tym przypadku

punktem wyjścia było nowatorskie podejście do syntezy jodku cyny(II) o wysokiej czystości, stanowiącego kluczowy składnik do wytwarzania cienkiej warstwy aktywnej w omawianych ogniwach. Opracowana metoda syntezy wspomaganej kwasem karboksylowym (CAAS) jest również podstawą zgłoszenia patentowego PCT/EP2024/061436. Wykorzystanie kwasów karboksylowych w omawianej metodzie może ponadto sprzyjać procesowi krystalizacji warstwy aktywnej oraz odgrywać istotną rolę w stabilizacji przestrzeni międzyfazowych. Otrzymany tusz perowskitowy i warstwy perowskitowe charakteryzowały się znacznie wyższą czystością i stabilnością w porównaniu do komercyjnych prekursorów. Nowe podejście pozwoliło na wytworzenie całkowicie bezołowiowych ogniw słonecznych z perowskitu, charakteryzujących się stosunkowo wysoką wydajnością i stabilnością. W pracy zademonstrowano również elastyczne ogniwo słoneczne na bazie perowskitu FASnI_3 o powierzchni aktywnej 1 cm^2 i sprawności powyżej 8%.

Kluczowym czynnikiem warunkującym komercjalizację perowskitowych ogniw fotowoltaicznych jest rozwój technologii pozwalających na ich stabilną, skalowalną i kosztowo efektywną produkcję w formacie modułowym. W ten nurt badań wpisuje się trzecia publikacja, *Large-Area, Flexible, Lead-Free Sn-Perovskite Solar Modules*, ACS Energy Lett. 2023, 8, 4885, która dotyczy opracowania efektywnych metod wytwarzania modułów o dużej powierzchni aktywnej. W pracy tej po raz pierwszy opracowano elastyczne, moduły słoneczne na bazie hybrydowych organiczno–nieorganicznych perowskitów halogenkowych cyny, które są wytworzone przy użyciu przemysłowo kompatybilnej i skalowalnej techniki powlekania raklowego (blade-coating). Kompleksowe podejście obejmowało optymalizację składu perowskitu, udoskonalenie procesu jego osadzania oraz optymalizację procesu ablacji laserowej, która umożliwiła utworzenie połączeń elektrycznych między sąsiednimi ogniwami w module. Najlepszy moduł osiągnął sprawność na poziomie 5,7% na powierzchni całkowitej modułu wynoszącej 25 cm^2 oraz 9,4% przy oświetleniu 2000 lx.

Przedstawione prace cechują się wyraźnie interdyscyplinarnym charakterem i w sposób naturalny mają wieloautorski wymiar. W pierwszej sześćioautorskiej publikacji Doktorant ma równy wkład z pierwszym autorem w powstanie publikacji, w drugiej czteroautorskiej publikacji jest pierwszym autorem. Trzecia 3-stronicowa publikacja (plus materiał uzupełniający) liczy aż 12 autorów, w tym Doktorant jest pierwszym autorem i jednym z trzech autorów korespondencyjnych. Ta szczególna pozycja Doktoranta jest intrygująca w świetle standardów dla czasopism ACS, ale zabrakło mi objaśnienia z czego ona wynika (zgodnie z wytycznymi, in ACS journals, the corresponding author must be a stable, locatable individual, making it generally inappropriate for students or postdocs with temporary positions to be corresponding authors, even if they serve the function of submitting the manuscript). Współtwórcą zgłoszenia

patentowego oprócz mgr. Wiktora Żurawia jest dr Łukasz Przypis. Dołączone do rozprawy oświadczenia dotyczące wkładu Doktoranta w powstanie przedstawionych prac, a także dodatkowe wyjaśnienia przesłane drogą elektroniczną, potwierdzają Jego istotny udział w realizacji badań eksperymentalnych, analizie uzyskanych rezultatów oraz przygotowaniu publikacji. Na przykład, we wszystkich przedstawionych pracach wykonywał i optymalizował proces wytwarzania całej struktury (wszystkich warstw) ogniw perowskitowych lub modułów słonecznych, będących główną częścią eksperymentalną publikacji. Oprócz tego w każdej z wymienionych prac przeprowadzał ich charakteryzację prądowo-napięciową obok szeregu innych jednostkowych badań.

Pragnę jednocześnie nadmienić, że Doktorant jest współautorem innych 8 prac w renomowanych czasopismach specjalistycznych, takich jak: *Advanced Materials*, *Journal of Materials Chemistry A* (2), *Journal of Materials Chemistry C*, *ACS Applied Energy Materials*, *Advanced Engineering Materials*, *Applied Physics Express*, *Journal of Physics D*, *Applied Physics*, które nie weszły w skład rozprawy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że Doktorant wykazał się doskonałą znajomością warsztatu badawczego i analitycznego z zakresu inżynierii perowskitów halogenkowych oraz wytwarzania perowskitowych ogniw słonecznych. Te elementy w połączeniu z umiejętnością współpracy z krajowymi i zagranicznymi zespołami naukowymi dowodzą Jego dużej dojrzałości badawczej, a także bardzo dobrze rokują dla dalszego rozwoju naukowego. Dlatego też z pełnym przekonaniem uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pt. „Development of lead-reduced perovskite photovoltaics” spełnia wymagania zarówno ustawowe, jak i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Wiktora Żurawia do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie pozostawiam kwestię ewentualnego wniosku o wyróżnienie rozprawy otwartą do czasu jej publicznej obrony.

