



dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postołek, prof. PK  
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków  
[k.matras@pk.edu.pl](mailto:k.matras@pk.edu.pl), tel. +48 126282704

17.12.2025r., Kraków

### Recenzja rozprawy doktorskiej

**Pani mgr inż. Karoliny Teresy Opała**

pt. *„Synteza, charakterystyka i ocena właściwości nowych materiałów halogenkowych o strukturze perowskitu”*

### Uwagi ogólne:

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Teresy Opała została przygotowana w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod opieką naukową prof. dr. hab. inż. Janusza Lewińskiego. Przedstawione w rozprawie wyniki badań zostały uzyskane w ramach realizacji prestiżowego projektu MAESTRO, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, pt. *Inżynieria nanostrukturalnych form perowskitów i tlenku cynku poprzez kontrolę składu i morfologii w celu radykalnej poprawy efektywności urządzeń przetwarzających energię świetlną*, w którym Doktorantka uczestniczyła jako wykonawca.

Recenzowana dysertacja ma wyraźnie interdyscyplinarny charakter, obejmując zagadnienia z zakresu chemii, inżynierii materiałowej oraz fizyki ciała stałego. **Autorka przeprowadziła oryginalne i merytorycznie bardzo wartościowe badania dotyczące opracowania nowych metod otrzymywania hybrydowych perowskitów metalohalogenkowych z wykorzystaniem syntezy mechanochemicznej w ciele stałym.**

Perowskity metalohalogenkowe stanowią relatywnie nową, a jednocześnie intensywnie badaną grupę materiałów półprzewodnikowych, szczególnie w obszarze optoelektroniki. Rosnące zainteresowanie tymi materiałami wynika z ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, takich jak wysoki współczynnik absorpcji światła oraz długie drogi dyfuzji nośników ładunku. Dzięki korzystnym właściwościom optoelektronicznym oraz dużej elastyczności strukturalnej, materiały te znalazły szerokie zastosowanie, przede wszystkim w



perowskitowych ogniwach fotowoltaicznych, które przez wielu badaczy uznawane są za jedno z najważniejszych osiągnięć współczesnej fotowoltaiki od czasu opracowania ogniw krzemowych. Obecnie laboratoryjne ogniwa perowskitowe osiągają sprawności konwersji energii na poziomie około 25-27%, co jednoznacznie podkreśla ogromny potencjał tej technologii.

Materiały perowskitowe charakteryzują się specyficzną strukturą krystalograficzną, stanowiącą strukturalny analog naturalnie występujących minerałów perowskitowych. Na tle innych materiałów półprzewodnikowych perowskity metalohalogenkowe wyróżniają się wyjątkową możliwością precyzyjnego kształtowania właściwości optoelektronicznych, m.in. poprzez odpowiednią inżynierię składu chemicznego, w tym kontrolowane wprowadzanie defektów do sieci krystalicznej. Cecha ta, jak się okazuje, może stanowić zarówno istotną zaletę, jak i poważne ograniczenie tych materiałów. Perowskity są metastabilne ze względu na *quasi*-jonowy charakter i niską energię sieci krystalicznej, co czyni je podatnymi na przemiany fazowe i degradację pod czynników zewnętrznych np. wilgoci, promieniowania UV, tlenu oraz polarnych rozpuszczalników. Dodatkowym ograniczeniem, którego nie można pominąć, jest toksyczność ołowiu, stanowiącego kluczowy składnik większości dotychczas badanych materiałów perowskitowych, co w istotny sposób hamuje ich szeroką implementację przemysłową.

**Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie nowatorskich metod syntezy w ciele stałym oraz kompleksowa charakterystyka nowych hybrydowych perowskitów metalohalogenkowych o ogólnym wzorze  $ABX_3$ . Kluczowym aspektem pracy jest inkorporacja nadwymiarowych kationów organicznych w miejsce kationu A (tzw. *out-of-tolerance factor cations*) oraz ocena ich wpływu na stabilność strukturalną i właściwości optoelektroniczne otrzymanych materiałów.** Chociaż synteza trójwymiarowych (3D) perowskitów halogenkowych metodami mechanochemicznymi jest dobrze znana, wciąż stanowi wyzwanie otrzymywanie jednowymiarowych (1D) i dwuwymiarowych (2D) perowskitów halogenkowych, zwanych perowskitoidami. Zagadnienie to zostało w niniejszej pracy podjęte przez Autorkę w sposób kompleksowy i uporządkowany, ze szczególnym naciskiem na analizę wpływu parametrów syntezy na czystość fazową otrzymywanych materiałów. Ponadto, zastosowana metodologia badawcza obejmuje nowatorskie podejście



mechanochemiczne, stanowiące nie tylko przyjazną dla środowiska alternatywę dla klasycznych metod syntezy z użyciem wysokowrzących rozpuszczalników, lecz także umożliwiające precyzyjną kontrolę składu chemicznego, w tym efektywną inkorporację kationów ponadwymiarowych. Warto podkreślić, że mechanochemia została wyróżniona przez IUPAC jako jedna z dziesięciu technologii o przełomowym znaczeniu dla przyszłego rozwoju nauki i technologii. Do głównych zalet metody należy również brak konieczności stosowania wysokich temperatur, a nade wszystko możliwość pominięcia trudności wynikających z nierozpuszczalności substratów.

Dotychczasowe rezultaty badań zostały zaprezentowane w jednym artykule naukowym, w którym Doktorantka występuje jako pierwszy autor, natomiast kolejne dwie publikacje znajdują się obecnie na etapie przygotowania. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że uzyskane wyniki opublikowano w prestiżowym czasopiśmie *Chemistry of Materials* (ACS), co dodatkowo potwierdza wysoki poziom merytoryczny, oryginalność oraz znaczącą wartość naukową przeprowadzonych badań.

### **Ocena formalna pracy doktorskiej**

Recenzowana rozprawa doktorska ma układ klasycznej dysertacji, została napisana w języku polskim i liczy 156 stron. Struktura pracy jest przejrzysta i odpowiada przyjętym standardom rozpraw doktorskich. Obejmuje ona streszczenia w języku polskim i angielskim, wstęp zawierający sformułowane hipotezy badawcze, część przeglądową literatury liczącą 35 stron, część poświęconą badaniom własnym wraz z omówieniem wyników (60 stron), podsumowanie i dyskusję (4 strony), część eksperymentalną (8 stron) oraz spis literatury obejmujący 265 pozycji i zajmujący 17 stron. Na uwagę zasługuje obszerny przegląd piśmiennictwa oraz bogata bibliografia, świadczące o dobrej orientacji Doktorantki w aktualnym stanie wiedzy. Rozprawa została uzupełniona o spis treści, wykaz skrótów oraz wykaz dorobku naukowego Kandydatki.

### **Opinia o części literaturowej**

Część literaturowa pracy doktorskiej jest bardzo dobrze przemyślana i w klarowny sposób wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z chemią oraz inżynierią materiałów perowskitowych. Po ogólnym wstępie dotyczącym historii rozwoju materiałów

perowskitowych oraz ich najważniejszych właściwości, w tym budowy trójwymiarowych perowskitów metalohalogenkowych, Autorka szczegółowo omawia możliwości modyfikacji ich struktury za pomocą tzw. inżynierii kompozycji, której celem jest przede wszystkim poprawa parametrów użytkowych materiałów. Jak wykazano w kolejnych podrozdziałach, właściwości fizykochemiczne perowskitów mogą być skutecznie kształtowane poprzez wprowadzanie dużych kationów na pozycję A, modyfikację składu halogenkowego na pozycji X, a także częściowe lub całkowite zastępowanie jonów ołowiu innymi jonami metali, w szczególności metalami przejściowymi (np.  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

W kolejnej części pracy Doktorantka szczegółowo przedstawia, będące przedmiotem intensywnych badań, 1D i 2D perowskity warstwowe. Osobny rozdział poświęcono krytycznemu omówieniu problemu polimorfizmu materiałów perowskitowych. Jest to jeden z ciekawszych rozdziałów części literaturowej, ukazujący liczne wyzwania, z jakimi borykają się naukowcy pracujący z tego typu materiałami. Należy podkreślić, że rozdział ten ma bardzo systematyczny charakter i stanowi interesujące kompendium wiedzy na temat różnorodnych możliwych struktur krystalograficznych perowskitów. W dalszej części pracy Autorka podejmuje problem stabilności materiałów perowskitowych oraz omawia najważniejsze metody ich syntezy, ze szczególnym uwzględnieniem metody mechanochemicznej. Ostatni, krótki rozdział poświęcony jest perowskitowym ogniwom fotowoltaicznym oraz wyzwaniom związanym z ich rozwojem.

Podsumowując część teoretyczną pracy, oceniam ją bardzo pozytywnie. Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, a poszczególne rozdziały tworzą spójną całość, ułatwiając czytelnikowi zrozumienie zarówno podstaw teoretycznych, jak i wyników badań eksperymentalnych przedstawionych w dalszej części rozprawy. Kandydatka w części literaturowej cytuje aż 230 pozycji literaturowych, w tym publikacje z czasopism o wysokim współczynniku wpływu, co dowodzi, że podjęta tematyka badawcza jest zarówno istotna, jak i aktualna. Ta część pracy została napisana poprawnym językiem i w większości bardzo starannie.

Do tej części pracy mam jednak kilka uwag i pytań:

1. Jakie są faktyczne rozmiary promieni jonowych kationów: metyloamoniowego ( $\text{MA}^+$ ), formamidyniowego ( $\text{FA}^+$ ) oraz dimetyloamoniowego ( $\text{DMA}^+$ )? W pracy podano różne

wartości na różnych stronach, wyrażone są one również w różnych jednostkach. Przykładowo: na stronie 22 promień jonowy  $FA^+$  wynosi  $1,8 \text{ \AA}$ , podczas gdy na stronie 25 podano wartość  $253 \text{ pm}$ , a na stronie 27, wynosi  $0,253 \text{ nm}$ . Uprzejmie proszę o jednoznaczne uściślenie tych informacji.

2. Czy termin „perowskitoidy” odnosi się wyłącznie do jednowymiarowych struktur perowskitowych, czy też może być stosowany również w odniesieniu do struktur dwuwymiarowych? W pracy kwestia ta nie została jednoznacznie określona. Uprzejmie proszę o doprecyzowanie tego zagadnienia oraz o wyjaśnienie motywacji stosowania takiego nazewnictwa.
3. Jak wygląda problem powstawania produktów ubocznych oraz ich separacji w procesach mechanochemicznych? Czy otrzymane produkty reakcji są, lub powinny być, dodatkowo oczyszczane?
4. W odniesieniu do rozdziału II.10 dotyczącego perowskitowych ogniw słonecznych: w ostatnich latach toczy się bardzo intensywna dyskusja na temat realnych możliwości ich komercjalizacji. W mojej ocenie ta część rozprawy mogłaby zostać bardziej rozbudowana, biorąc pod uwagę dynamiczny rozwój tego segmentu rynku. Jak z Pani punktu widzenia przedstawiają się perspektywy wdrożeniowe tych technologii? Wiadomo, że pierwsze próby komercjalizacji zostały już podjęte, również na rynku polskim. Czy uważa Pani, że materiały perowskitowe, nawet z zastosowaniem enkapsulacji, mają realne szanse na pełną komercjalizację? Najnowsze doniesienia wskazują także, że ogniwa te wykazują lepszą wydajność przy oświetleniu sztucznym niż w warunkach światła słonecznego. Chciałabym poruszyć ten temat również podczas dyskusji nad pracą.

#### **Uwagi szczegółowe:**

Większość pracy została przygotowana bardzo starannie. Jedyne w niektórych miejscach pojawiają się drobne literówki lub błędy językowe (np. str. 25 - „podeście”, str. 37 „dwufunkcyjnych”, str. 39. „...w różnych grupach przestrzennym przedstawiono...”). Część umieszczonych wykresów jest słabej jakości, ciężko odczytać opis/legendę lub brakuje oznaczeń wszystkich osi. Przykładowo:



- str. 21, rys. 1 - przedstawiono rekordowe sprawności perowskitowych ogniw fotowoltaicznych; nie jest jasne, dlaczego poszczególne wartości zostały połączone linią ciągłą, skoro obrazują one pojedyncze wyniki zaczerpnięte z doniesień literaturowych. Dodatkowo legenda w prawym górnym rogu jest bardzo słabo widoczna;
- str. 25, rys. 5a - słaba jakość opisu;
- str. 33, rys. 10 - słaba jakość legendy;
- str. 56, rys. 26a - rysunek mało czytelny;
- str. 61, rys. 31 oraz str. 62, rys. 33 - rysunki słabej jakości.
- str. 40, tabela 1 - nie podano pełnych nazw związków:  $\text{EAPbI}_3$ ,  $\text{DMASnI}_3$ ,  $\text{ACAPbI}_3$ ,  $\text{PAPbI}_3$ ,  $\text{PyPbI}_3$ ,  $\text{TAPbI}_3$ . Skróty te nie zostały również uwzględnione w spisie skrótów, co utrudnia jednoznaczną interpretację tabeli.

### **Opinia o części eksperymentalnej**

Analizując część doświadczalną rozprawy, należy podkreślić jej dużą spójność i konsekwencję, zarówno w zakresie planowania i realizacji eksperymentów, jak i w starannym doborze metod analitycznych zastosowanych do charakterystyki otrzymanych materiałów perowskitowych. Taki sposób prowadzenia badań świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki oraz Jej bardzo dobrym przygotowaniu do samodzielnego prowadzenia badań na wysokim poziomie. Część eksperymentalna sprawia bardzo dobre wrażenie zarówno pod względem jakości uzyskanych wyników, jak i ich rzetelnej oraz pogłębionej interpretacji. Autorka przeprowadziła szeroko zakrojone badania ukierunkowane na optymalizację syntezy perowskitów metalohalogenkowych modyfikowanych nadwymiarowym kationem dimetyloamoniowym ( $\text{DMA}^+$ ), wykorzystując metodę syntezy mechanochemicznej.

W pierwszej części pracy Doktorantka wykazała skuteczną stabilizację matrycy  $\text{FAPbI}_3$  oraz otrzymanie perowskitoidów jodowo-ołowiowych  $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$  o wysokiej czystości fazowej w pełnym zakresie podstawienia, poprzez stopniowe wprowadzanie kationu  $\text{DMA}^+$  do sieci krystalicznej perowskitu macierzystego. Synteza była prowadzona w ciele stałym, poprzez mechanochemiczne mieszanie dwóch prekursorów DMAI oraz  $\text{PbI}_2$ . Szczegółowe badania



termiczne i strukturalne, przeprowadzone z wykorzystaniem komplementarnych technik badawczych, takich jak in-situ dyfrakcja rentgenowska w zmiennej temperaturze (VT-PXRD), analiza termogravimetryczna i kalorymetryczna (TG/DSC), mikroskopia skaningowa (SEM) oraz spektroskopia UV-Vis-NIR, ujawniły złożony charakter przemian fazowych, zależnych zarówno od składu chemicznego, jak i warunków prowadzenia reakcji. Zidentyfikowanie politypów 4H oraz  $\alpha/3C$ , a także jednoznaczne wykazanie wpływu kinetyki procesu na segregację faz, stanowi istotny i oryginalny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej perowskitoidów jednowymiarowych. Autorka przedstawiła również szczegółową analizę ewolucji parametrów komórki elementarnej oraz zmian szerokości przerwy energetycznej dla serii perowskitów  $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ , wykazując wyraźny związek pomiędzy strukturą krystaliczną a właściwościami optycznymi badanych materiałów. Dodatkowo obliczono parametry sieci krystalicznej dla materiałów poddanych procedurom szybkiego i wolnego ogrzewania, co pozwoliło na pogłębioną analizę wpływu warunków obróbki termicznej na stabilność fazową. Uzyskane wyniki mają charakter przełomowy i zostały opublikowane przez Autorkę na łamach prestiżowego czasopisma *Chemistry of Materials*. W mojej ocenie stanowią one jedno z najważniejszych i najbardziej wartościowych osiągnięć naukowych Doktorantki.

Istotnym uzupełnieniem tej części pracy było opracowanie nowatorskiej metody syntezy jednowymiarowych monokryształów  $\text{DMAPbI}_3$  o unikalnej morfologii mikrorurek oraz badanie przejść fazowych indukowanych wysokim ciśnieniem zewnętrznym w zakresie od 0 do 4,4 GPa. Eksperymenty wysokociśnieniowe Doktorantka prowadziła we współpracy z zespołem prof. dr. hab. Andrzeja Katrusiaka z Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Na szczególną uwagę zasługuje zaskakujący i niezwykle interesujący wynik wskazujący, że jednowymiarowy  $\text{DMAPbI}_3$  wykazuje jedynie jedno przejście fazowe pod wpływem wysokiego ciśnienia. Jak słusznie Doktorantka zauważyła, tak znacząca różnica w liczbie obserwowanych przejść fazowych, w porównaniu z analogicznymi układami, może być związana z optymalnym rozmiarem kationu organicznego stabilizującego strukturę, który nie zaburza i sprzyja bardziej zwartemu i efektywnemu upakowaniu w sieci krystalicznej.

W kolejnych rozdziałach Autorka przedstawiła wyniki badań dotyczących otrzymywania bromkowo-ołowiowych perowskitów typu  $\text{DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$  metodą mechanochemicznej aktywacji oraz z wykorzystaniem tzw. procesu starzenia. Wykazano, że

ponadwymiarowy kation  $\text{DMA}^+$  może być inkorporowany do matrycy  $\text{FAPbBr}_3$  jedynie w ograniczonym zakresie, do ok. 30% molowych. Analiza TGA-DSC potwierdziła jednocześnie wysoką stabilność termiczną otrzymanych materiałów oraz brak przejść fazowych podczas ich powolnego ogrzewania, co dostarcza nowych informacji na temat zachowania termicznego perowskitów zawierających duże kationy organiczne.

Bardzo interesujące są też wyniki dotyczące otrzymywania hybrydowych perowskitów cynowo-jodowych  $\text{FASnI}_3$ . Autorka wykazała możliwość ich syntezy mechanochemicznej oraz, co istotne, nieoczekiwanie wysoki stopień inkorporacji jonów  $\text{DMA}^+$ , sięgający 35% molowych, a więc wyraźnie przekraczający dotychczasowe doniesienia literaturowe ( $\approx 20\%$  molowych). Ponadto przeprowadzono badania kinetyki degradacji materiałów perowskitowych metodą PXRD, monitorując zmiany strukturalne po ekspozycji próbek na powietrze. Wyniki badań jednoznacznie wykazały, że wprowadzenie jonu  $\text{DMA}^+$  do  $\text{FASnI}_3$ , który jest materiałem niezwykle nietrwałym i po ekspozycji na powietrze ulega degradacji już po kilku minutach, prowadzi do istotnej poprawy parametrów trwałości, wydłużając ją nawet do 9 godzin.

W ostatnim rozdziale zaprezentowano pionierskie badania nad syntezą dwuwymiarowych perowskitów halogenkowych metodą mechanochemiczną, z wykorzystaniem długołańcuchowych kationów organicznych: jodku *n*-butyloamoniowego, jodku *n*-heksyloamoniowego oraz jodku *n*-oktyloamoniowego. Jedynie w przypadku zastosowania pierwszego z wymienionych kationów Doktorantce udało się otrzymać dwuwarstwowy materiał perowskitowy o ogólnym wzorze  $\text{BA}_2\text{MAPbI}_7$ . Tym samym Autorka udowodniła skuteczność zastosowanej metody mechanochemicznej w projektowaniu materiałów dwuwymiarowych (2D). Analiza właściwości optoelektronicznych otrzymanych materiałów perowskitowych wykazała bardzo interesującą zależność, polegającą na korelacji szerokości przerwy energetycznej z liczbą warstw perowskitów.

Do tej części pracy mam tylko kilka uwag o charakterze raczej polemicznym niż krytyczny.

1. W zdaniu na str. 73 Autorka pisze: „Czysty  $\delta\text{-DAPbI}_3$  krystalizuje w strukturze heksagonalnej, składającej się z nieskończonych łańcuchów oktaedrów  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  współdzielących ściany, oddzielonych od siebie cząsteczkami kationów  $\text{DMA}^+$ , a



struktura ta jest podobna do fazy  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub>.” Przyznam, że sformułowanie „nieskończonych łańcuchów oktaedrów [PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> współdzielących ściany” wzbudziło moje wątpliwości. Czy mogłabym uprzejmie prosić o bardziej szczegółowe wyjaśnienie tego określenia? W obecnej formie opis ten nie jest dla mnie w pełni zrozumiały.

2. Str. 121, rys. 79 – na wykresie brakuje legendy oraz jednostek osi. Ponadto tytuł (lub opis) wykresu nie jest do końca adekwatny, przedstawiony rysunek jest w istocie widmem absorpcji.
3. Czy dla opracowanych materiałów były wykonywane analizy EDX, w szczególności w celu określenia składu chemicznego otrzymanych produktów? Tego typu analiza z pewnością wzbogaciłaby przedstawione badania. Ponadto, w przypadku otrzymywania dwuwymiarowych perowskitów, przydatne byłoby uzupełnienie analiz SEM lub TEM.
4. W przypadku dwuwymiarowych perowskitów (np. dla BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>), czy istnieje możliwość oszacowania grubości pojedynczej warstwy perowskitu?

#### Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Teresy Opała stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego, spełniając tym samym wszystkie kryteria merytoryczne i formalne stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 187 ust. 1–2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2024 r. poz. 1571).

Wnoszę zatem do Rady Naukowej Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Teresy Opała do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Katarzyna Ostrowska-Pachol*

