

Warszawa, 29.09.2025

Autor rozprawy doktorskiej: **mgr inż. Karolina Opała**

Promotor: **prof. dr hab. inż. Janusz Lewiński**

*Drugi promotor (*ewentualnie, tylko w przewodach doktorskich).

.....
Promotor pomocnicy:

Temat rozprawy doktorskiej: **„Synteza, charakterystyka i ocena właściwości nowych materiałów halogenkowych o strukturze perowskitu”.**

Streszczenie

Nieorganiczno-organiczne hybrydowe materiały perowskitowe zajmują ostatnio dominującą pozycję w dziedzinie fotowoltaiki. Wydajność perowskitowych ogniw słonecznych (PSC) od 2009 roku wzrosła z 3,8% do 27%, co czyni je jedną z najszybciej rozwijających się technologii w dziedzinie fotowoltaiki. Po osiągnięciu poziomu 25% sprawności, badania nad perowskitowymi ogniwami fotowoltaicznymi przeniosły się z wyścigu o wydajność na pole ich stabilności i skalowalności wytwarzania. Stąd głównym wyzwaniem na drodze komercjalizacji pozostaje ich ograniczona stabilność fazowa oraz podatność na degradację w warunkach atmosferycznych. Jedną ze strategii poprawy stabilności i funkcjonalności materiałów perowskitowych typu ABX_3 jest poszukiwanie nowych materiałów oraz inżynieria składu polegająca na wprowadzaniu ponadwymiarowych kationów organicznych w miejscu A, co wzmacnia strukturę krystaliczną i zwiększa odporność materiału na działanie czynników zewnętrznych.

Tematyką prezentowanej rozprawy doktorskiej jest rozwój chemii perowskitów poprzez syntezę oraz szczegółową charakterystykę właściwości fizykochemicznych nowych kompozycji materiałów perowskitowych, obejmujących zarówno struktury trójwymiarowe (3D), dwuwymiarowe (2D), jak i budzące coraz większe zainteresowanie materiały jednowymiarowe (1D). Szczególną uwagę poświęcono nowatorskiej metodzie syntezy mechanochemicznej, opracowanej w grupie macierzystej, która została uznana przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) za jedną z technologii zmieniających świat w najbliższej przyszłości. Mechanochemia ma szereg zalet, do których zaliczyć można brak konieczności

stosowania wysokich temperatur, czy szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników, a przede wszystkim pozwala pominąć trudności wynikające z nierozpuszczalności substratów, stanowiąc doskonałą alternatywę dla reakcji solwotermalnych.

Pierwsza część pracy obejmuje inżynierię kompozycyjną i stabilizację matrycy prototypowego materiału FAPbI_3 (FA = kation formamidyniowy) poprzez stopniowe wprowadzanie ponadwymiarowych kationów dimetyloamoniowych (DMA) do sieci krystalicznej. Integralną częścią badań analizowanych materiałów było określenie budowy otrzymanych kompozycji, właściwości fizykochemicznych oraz przejść fazowych indukowanych czynnikami zewnętrznymi, takimi jak wysoka temperatura oraz ciśnienie. Wykorzystując badania in-situ PXRD w warunkach zmiennej temperatury wykazano, że perowskitoidy $\delta\text{-DMA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ przechodzą szereg przemian do różnych form politypicznych, natomiast w przypadku monokryształów DMAPbI_3 stwierdzono występowanie pojedynczej przemiany strukturalnej wywołanej działaniem wysokiego ciśnienia.

Kolejna część rozprawy dotyczy inżynierii kompozycyjnej z użyciem mechanochemicznej metody, ze szczególnym uwzględnieniem inkorporacji DMA do matryc FAPbBr_3 oraz FASnI_3 . Prowadzone badania miały na celu określenie granicy mieszalności kationów w perowskitach dwukationowych, a także określenie wpływu wprowadzenia jonów na właściwości optoelektroniczne otrzymanych materiałów. Uzyskane wyniki dostarczyły istotnych informacji na temat możliwości stabilizacji strukturalnej badanych materiałów oraz modyfikacji właściwości dzięki zastosowaniu podejścia inżynierii kompozycyjnej, co stanowi kluczowy krok w kierunku racjonalnego projektowania nowych kompozycji o kontrolowanych właściwościach.

Innym zadaniem cząstkowym zrealizowanym w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było zastosowanie bezrozpuszczalnikowej metody mechanochemicznej do otrzymywania czystych fazowo warstwowych perowskitów 2D typu Ruddlesden-Popper o wzorze $\text{A}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$. W badaniach skupiono się na syntezie z udziałem trzech kationów rozdzielających o zróżnicowanej długości łańcucha, tj. n-butyloamoniowym (BA), heksyloamoniowym (HA) oraz oktyloamoniowym (OA). Analiza wykazała pomyślenie otrzymanie fazowo czystych struktur warstwowych w przypadku kationu BA dla $n = 1$ i 2 oraz zmianę właściwości optoelektronicznych w zależności od ilości warstw. Należy podkreślić, że uzyskanie tych związków metodą syntezy mechanochemicznej nie zostało wcześniej opisane w literaturze.

Prezentowana rozprawa obejmuje tematykę z zakresu chemii materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem badań nad rozwojem bezrozpuszczalnikowych metod syntezy materiałów perowskitowych, jak i właściwościami strukturalnymi i optoelektronicznymi tych materiałów. Badania te przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat zależności pomiędzy składem, strukturą, a właściwościami perowskitów, co otwiera drogę do bardziej racjonalnego projektowania ich pożądanych cech optoelektronicznych oraz dalszego rozwoju tej klasy związków w kierunku nowoczesnych technologii.