

dr hab. inż. Maciej Sibiński, prof. uczelni.
Wydział Elektrotechniki Elektroniki Informatyki i Automatyki
Politechnika Łódzka
ul Stefanowskiego 18/22
90-924 Łódź

Łódź 06.05.2021

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Piotra Sobika

New Luminescent Solar Concentrators for packaging in photovoltaic modules.

Promotor:

dr hab. Kazimierz Drabczyk, prof. PAN

Promotor pomocniczy:

dr inż. Grażyna Kulesza-Matlak

1. Podstawa formalna recenzji.

Podstawę prawną niniejszej recenzji stanowi pismo Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, pani dr hab. Joanny Wojewody- Budki prof. PAN, z dnia 18 marca 2021, nr IMIM/90/20 z informacją o powierzeniu mi przez Radę Naukową Instytutu Metalurgii roli recenzenta rozprawy doktorskiej, pt: *New Luminescent Solar Concentrators for packaging in photovoltaic modules*, autorstwa mgr inż. Piotra Sobika. Recenzja została przygotowana w oparciu o przepisy ustawy z dn. 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z wraz z późniejszymi zmianami).

2. Aktualność i oryginalność tematyki oraz teza i cel rozprawy.

Recenzowany doktorat wdrożeniowy stanowi pracę naukową o charakterze aplikacyjnym z zakresu zagadnienia poprawy parametrów modułów fotowoltaicznych. Jako główne kryterium optymalizacji konstrukcji modułów Autor stawia koszt uzyskanej energii elektrycznej (LCOE), co jest niezwykle istotnym, choć niejednokrotnie niedocenianym w środowisku naukowym parametrem funkcjonalnym modułów i instalacji fotowoltaicznych. Omawiana praca zawiera opis badań eksperymentalnych dotyczących rozwoju koncentratorów LSC, przeznaczanych dla modułów fotowoltaicznych wykonanych na bazie ogniw krzemowych w oparciu o wykorzystanie dwóch wybranych substancji

luminescencyjnych. Przyjęte rozwiązania zakładają wykorzystanie ogniw słonecznych ułożonych pod kątem normalnym do kierunku oświetlenia wiązką słoneczną co nie jest najbardziej typowe w tego typu rozwiązaniach, spośród których wiele wykorzystuje mniej korzystny układ krawędziowy. Głównym celem praktycznym prowadzonych eksperymentów jest zmniejszenie kosztów uzyskania energii elektrycznej w systemach fotowoltaicznych zaś ich celem naukowym zbadanie właściwości i opracowanie technologii wytwarzania modułów koncentratorowych w oparciu o wybrane materiały w celu zapewnienia widocznej poprawy sprawności fotokonwersji przy zachowaniu jak najmniejszego wpływu degradacji tych parametrów w czasie ich rzeczywistej eksploatacji.

W związku z tak przyjętym zakresem pracy dyplomant postawił dwie tezy z których pierwsza dotyczy możliwości wykonania stabilnego układu luminescencyjnego na bazie związku Perylene Red za pomocą modyfikacji warstw polimerowych modułu, bez zastosowania dodatkowych substancji stabilizujących natomiast druga zakłada możliwość modyfikacji pokrycia szklanego modułu przy wykorzystaniu substancji luminescencyjnej określanej potocznie jako Egyptian Blue w celu zauważalnego zwiększenia sprawności takiego modułu. Tak określone zadanie badawcze należy ocenić jako istotne z punktu widzenia naukowego jak również aktualne i ważne ze względu na znaczący potencjał wdrożeniowy. Pomimo szerokiego zainteresowania prezentowanym tematem w gronie zarówno pracowników badawczych jak i przedsiębiorstw produkcyjnych przedstawione w pracy wyniki oraz koncepcje technologiczne należy uznać za oryginalny wkład Autora.

3. Rozwiązanie postawionego zadania – metody i samodzielność autora.

Autor przeprowadził samodzielną analizę zdefiniowanego problemu badawczego i na jej podstawie zaproponował trzy ścieżki badawczo-eksperymentalne dotyczące:

1. Prób wykonania układu trwałego kompozytu na bazie połączenia warstw polimetakrylatu metylu (PMMA) z dodatkiem substancji luminescencyjnych, z taflą szklaną stanowiącą wierzchnie pokrycie modułów fotowoltaicznych w układzie koncentratora.
2. Wykorzystania folii laminacyjnych EVA oraz PVB jako macierzy dla organicznej substancji luminescencyjnej $C_{72}H_{58}N_2O_8$ o nazwie Perylene Red przy założeniu eliminacji konieczności dodatków stabilizujących w koncentratorach luminescencyjnych.
3. Opracowania i wykonania pokrycia szklanego z zawartością nieorganicznej substancji luminescencyjnej $CaCuSi_4O_{10}$ o nazwie potocznej Egyptian Blue w celu uzyskania efektu poprawy sprawności fotokonwersji w koncentratorze luminescencyjnym.

Na tej podstawie dla każdej z realizowanych ścieżek dobrane zostały właściwe do jej realizacji metody eksperymentalne. Autor przeprowadził badania literaturowe i analizę teoretyczną każdego z postawionych problemów a następnie określił zarówno metody badawcze jak i sposoby weryfikacji uzyskanych wyników pomiarowych. W tym celu Autor wykorzystał szereg powszechnie przyjętych i miarodajnych sposobów oceny badanych efektów jak np. pomiary kąta zwilżania, pomiary siły zrywającej dla nakładanych warstw polimerowych, analizę SEM, pomiary optyczne, pomiary parametrów elektrycznych czy też opisane przez stosowne normy próby klimatyczne. Taki dobór metod badawczych należy ocenić jako poprawny i jedynie w wybranych aspektach prezentowane eksperymenty oraz zakres wyników mogłyby być rozszerzone, lub częściowo zmodyfikowane co zostało omówione szerzej w sekcji uwag krytycznych recenzji.

Nie budzi również większych zastrzeżeń sposób opracowania i prezentacji wyników. Praca została przygotowana w sposób staranny i przejrzysty, przeprowadzone badania zostały dobrze usystematyzowane, natomiast przyjęty program badawczy był realizowany konsekwentnie, w sposób logiczny i właściwy dla założonego celu badawczego. Na podkreślenie zasługuje fakt umiejętnego wykorzystania współczynnika determinacji R^2 wraz z pomocniczo stosowanymi wskaźnikami subiektywnymi do oceny zmian charakterystyk optycznych badanych próbek.

Autor zaprezentował również umiejętność weryfikacji otrzymanych wyników wraz z ich krytyczną oceną. Wobec powyższego wnioski wyciągnięte przez Autora na podstawie analizy wyników należy uznać za w pełni uprawnione.

4. Wiedza autora z zakresu dziedziny naukowej oraz umiejętność prezentacji wyników.

Autor dysertacji potwierdził znaczącą wiedzę teoretyczną z zakresu budowy i działania ogniw słonecznych, koncentratorów fotowoltaicznych a w szczególności podstaw fizycznych i przebiegu zjawiska fotoluminescencji. Ponadto wykazał dobrą znajomość technologii produkcyjnych wykorzystywanych do nanoszenia i obróbki warstw polimerowych a także zaprezentował wysokie kompetencje z zakresu wykorzystania technik pomiaru i charakteryzacji takich warstw. W szczególności w kolejnych rozdziałach przedstawiona została wiedza z zakresu:

1. Budowy, działania i podstawowych parametrów ogniw i modułów fotowoltaicznych
2. Parametrów, właściwości oraz metod klasyfikacji oświetlenia światłem słonecznym.
3. Konstrukcji i parametrów koncentratorów luminescencyjnych i wybranych luminoforów.
4. Optycznych, elektrycznych oraz materiałowych metod charakteryzacji warstw luminescencyjnych oraz ogniw i modułów fotowoltaicznych.
5. Technologii przygotowania i nakładania warstw polimerowych
6. Metod analizy ilościowej i jakościowej uzyskanych wyników eksperymentów.
7. Krytycznej analizy realizacji postawionych celów naukowych i technologicznych.

Na podkreślenie zasługuje zarówno odpowiedni dobór metod badawczych Doktoranta jak również samodzielne przygotowanie odpowiednich procedur testowych, dopasowanych do określonych celów. Na tej podstawie można potwierdzić szeroką wiedzę i umiejętności Autora z zakresu technologii produkcji, charakteryzacji materiałowej oraz pomiarów parametrów przyrządów optoelektrycznych oraz jego zadowalająca wiedzę z zakresu podstaw teoretycznych uprawianej dyscypliny naukowej. Dodatkowym potwierdzeniem kompetencji badawczych Autora jest jego udział w siedmiu projektach krajowych, finansowanych na drodze konkursu, natomiast jego umiejętność poprawnej prezentacji wyników została wykazana w serii dziewięciu artykułów naukowych, opublikowanych w przeważającej większości w międzynarodowych czasopismach recenzowanych.

5. Uwagi krytyczne i zastrzeżenia do treści rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny praca ze względu zarówno na jej szeroki zakres, eksperymentalny charakter jak i różnorodność stosowanych metod w sposób naturalny stanowi duże wyzwanie badawcze. W trakcie jej realizacji Autor nie ustrzegł się niestety szeregu drobnych błędów, zaś niektóre z prezentowanych wyników i metod wymagają szerszej dyskusji. Podstawowym i zauważalnym

mankamentem jest brak udowodnienia wszystkich przyjętych tez pracy jak również niepowodzenie niektórych z obranych ścieżek badawczych. W szczególności wskazane jest aby Autor odniósł się do poniższych uwag i pytań:

1. We wstępie teoretycznym Autor charakteryzuje rodzaje i działanie obecnie stosowanych koncentratorów fotowoltaicznych, jednak w tekście zamieszczonym na str 24 -27 pracy brak jest szczegółowego opisu zasady działania i budowy ogniw heterozłączowych i na tym tle ogniw tandemowych. Ogniwa takie wykorzystywane są często właśnie wraz z warstwami konwertującymi długość fali światła. Ponadto maksymalna, teoretyczna sprawność fotokonwersji dla tego typu przyrządów, podana przez Autora (65%) jest zaniżona. Już w roku 1980 prof. Alexis De Vos ze State University of Gent w pracy „Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells” obliczył limity sprawności ogniw z różnymi ilościami złącz. Dla ogniw z trzema złączami jest to 63%, podczas gdy wartość maksymalna wynosi 68% dla ogniw z nieskończoną ilością złącz przy oświetleniu światłem nieskoncentrowanym lub aż 86% dla światła skoncentrowanego. Cytowana na str. 25 praca prof. Greena bazuje na tych obliczeniach.
2. We wstępie teoretycznym brak jest również analizy opłacalności systemów koncentratorowych w zależności od udziału oświetlenia rozproszonego w oświetleniu łącznym na różnych szerokościach geograficznych przy uwzględnieniu ilości całkowitej przypadającej energii oraz ewentualnym wykorzystaniu układów nadążnych. Wstęp do tego problemu zaprezentowany w rozdziale 3.3 nie został przez Autora dalej rozwinięty na bazie różnych typów opisywanych koncentratorów. Takie rozważanie byłoby oryginalnym i istotnym z punktu widzenia zakresu pracy elementem uzasadnienia podjęcia tematu.
3. Charakterystyka przedstawiona na rys 4.4 i opisana przez Autora jako „Spectrum response of Si cell”, uzyskana na podstawie artykułu Ni, J., Li, J., An, W., & Zhu, T. (2018). „Performance analysis of nanofluid-based spectral splitting PV/T system in combined heating and power application”, wydaje się mocno dyskusyjna i z pewnością nietypowa. Nie odpowiada ona standardowej charakterystyce EQE dla krystalicznego ogniwa krzemowego. Przesunięcie maksimum wydajności konwersji powyżej długości 1000 nm jest w takim przypadku trudne do usprawiedliwienia. Domyślnie Autor w ten sposób próbuje uzasadnić wysoką atrakcyjność wykorzystania zjawiska przesunięcia widma oświetlenia do podniesienia sprawności ogniw słonecznych na bazie krzemu krystalicznego w układach koncentratorów luminescencyjnych, jednak nie jest to sposób w pełni wiarygodny. Dodatkowo w pracy brak szczegółowego omówienia przebiegu wydajności kwantowej badanego przez Autora ogniwa, która jest jednym z kluczowych parametrów przy modyfikacji widma oświetleniowego. We wstępie pracy należało podać i scharakteryzować typ i budowę ogniw słonecznych dla jakich przygotowywano warstwę konwertera. W obecnym układzie trudno jest ocenić w pełni właściwość doboru materiałów i trafność wykorzystywanych zabiegów technologicznych.
4. Autor nie określił czy wykres przedstawiony na Rys 5.2 a) jest wykresem znormalizowanym (wielkość absorpcji w zakresie pobudzenia materiału Perylene Red, podana w tekście zdaje się to sugerować). Typ ani parametry modułu koncentratorowego, przedstawianego na Rys 5.2 b) nie zostały również podane w tekście pracy. Dla dokładnego opisu charakterystyk absorpcji i emisji materiałów luminescencyjnych warto posługiwać się także poza przesunięciem Stokesa również parametrami opisującymi kształt charakterystyki jak np. szerokość połówkowa (*Full Width at Half Maximum, FWHM*) czego Autor nie zrobił.

5. Konsekwentnie w pracy brakuje charakterystyk transmitancji optycznej wykorzystanych folii EVA i PVB, zamieszczonych chociażby w formie załączników. Na podstawie tekstu pracy trudno stwierdzić, czy Autor przebadał je samodzielnie, lub chociażby dysponował takimi danymi w trakcie swoich badań.
6. W opisie warunków pomiarów I-V badanych ogniw, zamieszczonym na str. 49-50 Autor nie podaje istotnych parametrów układu pomiarowego takich jak zakres prądowy, ilość podzakresów pomiarowych, dokładność pomiaru prądu i napięcia czy też maksymalna powierzchnia oświetlacza dla której utrzymane jest oświetlenie zgodne z warunkami STC IEC 60904-3. Bez tych danych trudno jest ocenić wiarygodność uzyskanych wyników.
7. Należy uzasadnić możliwość wykonywania wiarygodnych pomiarów koncentratorów PV-LSC opartych o wykorzystanie materiałów luminescencyjnych o stosunkowo długim czasie zaniku na stanowisku flashowym.
8. W opisie stanowiska do pomiaru luminescencji (PL), przedstawionym na stronie 52 Autor podaje, że wymuszaniem była wiązka lasera o długości fali 808nm. Z jakiego powodu zastosowano taką długość fali? Zarówno dla materiału Perylene Red jak i Egiptian Blue jest to wymuszenie na skraju zakresu absorpcji i w zakresie emisji. Zdecydowanie korzystniejsze byłoby zastosowanie wiązki o długości fali z zakresu 550nm ÷ 600nm.
9. Jakie było stężenie, lub zakres stężeń luminoforu Perylene Red w osadzanych warstwach PMMA na szkle, których przygotowanie zostało opisane w rozdziale 9.1 (str 55).
10. Kto jest producentem i jakie były parametry techniczne folii EVA, wykorzystywanej do barwienia i badania stabilności związku Perylene Red, co zostało opisane przez Autora w rozdziale 10.3?
11. Interesujące jest pojawienie się dodatkowej, nie występującej bazowo absorpcji optycznej dla folii PVB produkcji EVERLAM w zakresie długości fali 800nm w trakcie jej długotrwałego naświetlania, przedstawione na Rys 10.8 a i b. Absorpcja ta była obecna dla obu rodzajów próbek (methanol, MMA), jednak zanikła po pełnej próbie 200 h. Czy Autor ma jakieś wyjaśnienie dla pochodzenia tego zjawiska?
12. Podobnie jak w pytaniu 8 - z jakiego powodu do badań opisanych w rozdziale 11.2 (str 100) wybrano pobudzenie laserem o długości fali 808nm? Czy Autor chciał uzyskać pomiary dla konkretnego typu rekombinacji promienistej? Większą skuteczność ogólną efektu jak również lepszą selektywność jego pomiaru uzyskać można przy pobudzeniu falą o długości 600nm.
13. Można odnieść wrażenie, iż eksperyment przeprowadzony w celu oceny wpływu dodatku Egiptian Blue do warstw modułu fotowoltaicznego, opisany w rozdziale 11.3, którego wyniki przedstawia Rys 11.16 nie został przeprowadzony w sposób zapewniający eliminację wszystkich błędów pomiarowych. Naturalnym wydaje się fakt, że zwiększanie apertury oświetlenia nawet w przypadku układu nie zawierającego luminoforu również prowadzi do zwiększenia fotogeneracji w badanym ogniwie słonecznym ze względu na wewnętrzne odbicie w takim układzie. Dlaczego więc Autor nie zaplanował pomiarów dla analogicznego zestawu bez dodatku Egiptian Blue jako zestawu bazowego? Eksperymenty

takie przeprowadzono w drugiej części badań (Rys 11.17 oraz 11.18). Dały one jednak dosyć niespodziewane wyniki pokazując zwiększenie mocy zestawu przy powiększaniu apertury z marginesem do kilku-kilkunastu milimetrów wokół ogniwa a następnie spadek poniżej wartości wyjściowej. Jak Autor wyjaśni tego typu wyniki?

Ważnym czynnikiem zwiększającym zasięg publikowanych rezultatów badań jest decyzja o przygotowaniu rozprawy w języku angielskim. Jest to istotna decyzja Autora, która jednak równocześnie zwiększyła możliwości popełnienia błędów w tekście dysertacji. Pomimo, że praca przygotowana została w sposób staranny to jednak zawiera ona nieliczne błędy gramatyczne, edycyjne oraz interpunkcyjne do których należą między innymi drobne błędy językowe jak np.:

str 35: *may be disadvantageous form the perspective...*

str 46: *A confirmation of this a thesis...*

str 50: *masks with different apertures were used for during measurements*

str 51: *In this thesis this technique was used for imaging of Egyptian of various sources.*

W pracy występuje ponadto niekonsekwentny zapis składów związków chemicznych z ilością atomów podaną w indeksie dolnym, lub normalną czcionką (np. BaCuSi₄O₁₀ na str 37). Tym niemniej wspomniane niezręczności językowe w żadnym stopniu nie umniejszają merytorycznej wartości pracy jak również nie utrudniają odbioru prezentowanych w niej treści.

6. Ocena końcowa

Zauważalnym mankamentem recenzowanej rozprawy jest brak jednoznacznego udowodnienia przyjętej tezy drugiej dotyczącej praktycznego wykorzystania materiału określanego potocznie Egyptian Blue do efektywnej konwersji światła UV w koncentratorach LSC. Odwołując się do wymogów formalnych dotyczących dysertacji doktorskich nie ma obowiązku stawiania tez, jednakże jest to powszechnie przyjętym zwyczajem w tego typu pracach. W takim przypadku zadaniem doktoranta jest potwierdzić teoretycznie bądź eksperymentalnie przyjęte tezy, niejednokrotnie posługując się w trakcie realizacją przyjętych celów szczegółowych lub obranych ścieżek badawczych.

W recenzowanej dysertacji w sposób poprawny metodologicznie przeprowadzono szereg eksperymentów naukowych, które jednak nie umożliwiły uzyskania wyników potwierdzających przyjętą tezę drugą. Autor w sposób krytyczny odnosi się do uzyskanych wyników wykazując powyższy fakt w podsumowaniu. Doceniając w pełni obiektywizm Autora warto jednak podkreślić, że nie jest to fakt świadczący na korzyść przeprowadzonych badań podobnie jak w przypadku niepowodzenia dwóch z trzech obranych ścieżek eksperymentalnych.

Tym niemniej pierwsza z postawionych tez została w pełni udowodniona a przedstawione wyniki stanowią ważny i oryginalny wkład Autora do uprawianej dyscypliny a także wykazują jego wysoką ogólną wiedzę teoretyczną i potwierdzają umiejętność samodzielnego zaplanowania i prowadzenia pracy naukowej. Stwierdzam, więc, że recenzowana rozprawa spełnia wymogi stawiane w art. 13. Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z wraz z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk.



dr hab. inż. Maciej Sibiński
prof. Pł.