

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ

dr hab. inż. Anita Trenczek-Zajac, prof. AGH

Kraków, dn. 16.04.2026 r.



RPW/17610/2026 P
Data: 2026-04-23

Recenzja rozprawy doktorskiej

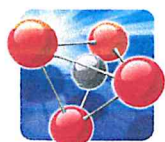
mgr. inż. Mariusza Wtulicha

pt. „Modification of TiO₂ nanotubes as photoanodes
for enhanced oxygen evolution reaction (OER) activity”

Badania nad materiałami półprzewodnikowymi zdolnymi do efektywnego wykorzystania promieniowania słonecznego stanowią jeden z najistotniejszych kierunków rozwoju chemii ciała stałego i inżynierii materiałowej w kontekście fotokatalizy oraz fotoelektrochemii. Ich znaczenie wynika z możliwości bezpośredniej konwersji energii słonecznej w energię chemiczną, zwłaszcza w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody prowadzącego do otrzymywania wodoru, uznawanego za jedno z kluczowych paliw przyszłości w gospodarce niskoemisyjnej. Jednocześnie wydajność takich układów nadal pozostaje niezadowolająca, głównie ze względu na ograniczoną absorpcję promieniowania, rekombinację fotogenerowanych nośników ładunku oraz wysokie nadpotencjały towarzyszące reakcji wydzielania tlenu. Z tego względu poszukiwanie trwałych i wydajnych fotoanod pozostaje zagadnieniem o istotnym znaczeniu naukowym i dużym potencjale aplikacyjnym. W tym kontekście rozprawa doktorska autorstwa mgr. inż. Mariusza Wtulicha zatytułowana *Modification of TiO₂ nanotubes as photoanodes for enhanced oxygen evolution reaction (OER) activity* bardzo dobrze wpisuje się w aktualne światowe trendy badawcze.

Pan mgr inż. Mariusz Wtulich przygotował swoją pracę na Wydziale Chemii Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Anny Lisowskiej-Oleksiak. Praca została napisana w języku angielskim i ma charakter rozprawy opartej na cyklu czterech artykułów naukowych, opublikowanych w renomowanych czasopismach – *Applied Surface Science*, *Electrochimica Acta* oraz *Materials* – w latach 2021-2025.

Struktura rozprawy obejmuje sześć rozdziałów, uzupełnionych o wykaz najważniejszych symboli, sformułowanie celu pracy, wnioski końcowe, zestawienie osiągnięć naukowych



i pozanaukowych Autora oraz oświadczenia dotyczące udziału współautorów w przygotowaniu publikacji wchodzących w skład rozprawy.

Rozdziały pierwszy i drugi stanowią rzeczowe i dobrze uporządkowane wprowadzenie do tematyki rozprawy, oparte na obszernym przeglądzie 245 pozycji literaturowych. Autor przedstawia w nich podstawy funkcjonowania układów fotoelektrochemicznych, omawia znaczenie parametrów determinujących pracę fotoanod oraz porządkuje aktualny stan wiedzy dotyczący materiałów półprzewodnikowych stosowanych w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Szczególna uwaga poświęcona została nanorurkom TiO_2 , metodom ich otrzymywania, sposobom modyfikacji oraz możliwościom aplikacyjnym, co stanowi trafne i potrzebne wprowadzenie do zasadniczej części rozprawy. W rozdziałach tych przedstawiono również opis zastosowanych metod badawczych oraz sposobu wyznaczania parametrów istotnych z punktu widzenia prowadzonych badań, takich jak energia przerwy wzbronionej, potencjał płaskich pasm czy potencjał początku reakcji utleniania wody. W tej części pracy Autor sformułował także jej cel, którym było opracowanie i charakterystyka modyfikowanych nanorurek TiO_2 przeznaczonych do zastosowania jako fotoanody o zwiększonej aktywności w reakcji wydzielania tlenu podczas fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Założony cel zrealizowano określając wpływ procesów hydrotermalnych, domieszkowania kobaltem oraz modyfikacji z użyciem kokatalizatorów metalicznych i niemetalicznych na strukturę, a także właściwości elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne otrzymanych materiałów. Kolejne cztery rozdziały zawierają artykuły stanowiące podstawę rozprawy, opatrzone krótkimi podsumowaniami, po których zamieszczono wnioski końcowe. W dalszej części przedstawiono dorobek naukowy pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha, obejmujący listę publikacji, konferencji i projektów, w których brał udział, a także nagrody, wyróżnienia oraz pozostałe osiągnięcia związane zarówno z działalnością naukową, jak i dydaktyczną, prowadzoną w ramach uczelni i poza nią. Całość dopełniają spójne i precyzyjnie sformułowane oświadczenia współautorów załączonych publikacji, w tym również samego Autora rozprawy, w których w sposób jasny i niebudzący zastrzeżeń określono zakres udziału poszczególnych osób w przygotowaniu poszczególnych artykułów.

Podstawę rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha stanowią następujące artykuły naukowe, które na potrzeby niniejszej recenzji oznaczyłam symbolami A-D

- A. M. Wtulich, M. Szkoda, G. Gajowiec, K. Jurak, G. Trykowski, A. Lisowska-Oleksiak, *Hydrothermal modification of TiO_2 nanotubes in water and alkali metal electrolytes (LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3) – Direct evidence for photocatalytic activity enhancement*, *Electrochimica Acta*, 426 (2022) 140802.
- B. M. Wtulich, M. Szkoda, G. Gajowiec, M. Gazda, K. Jurak, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, *Hydrothermal cobalt doping of titanium dioxide nanotubes towards photoanode activity enhancement*, *Materials*, 14(6) (2021) 1507.
- C. M. Wtulich, A. Lisowska-Oleksiak, *Tailoring TiO_2 nanotubes photoanodes with electrodeposited Co_3O_4 and CoOOH cocatalysts for enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic oxygen evolution*, *Applied Surface Science*, 714 (2025) 164376.
- D. M. Wtulich, A. Skwierawska, S. Ibragimov, A. Lisowska-Oleksiak, *Exploring the role of carbon nitrides (melem, melon, $g\text{-C}_3\text{N}_4$) in enhancing photoelectrocatalytic properties*

Analiza danych bibliometrycznych artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha wskazuje, że zostały one opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, indeksowanych w bazie JCR, o współczynniku wpływu IF mieszczącym się w przedziale od 3,748 do 6,9, przy łącznej wartości IF wynoszącej 24,148. Potwierdza to wysoki poziom badań prowadzonych przez Autora oraz ich odpowiednią rangę naukową. Pan mgr inż. Mariusz Wtulich brał również czynny udział w siedmiu krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, podczas których czterokrotnie wygłaszał referaty, a trzykrotnie prezentował wyniki swoich badań w formie plakatu naukowego. Był także stypendystą oraz wykonawcą w licznych projektach badawczych, otrzymywał nagrody i wyróżnienia, a ponadto podejmował różnorodne aktywności o charakterze naukowym i dydaktycznym. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że realizację badań naukowych w ramach Szkoły Doktorskiej Politechniki Gdańskiej łączył z pracą zawodową na stanowisku nauczyciela fizyki i matematyki w II Liceum Ogólnokształcącym im. Bolesława Chrobrego w Sopocie. O jego szczególnym zaangażowaniu w działalność dydaktyczną świadczy udział w licznych projektach i konferencjach poświęconych nauczaniu w szkole ponadpodstawowej, jak również uzyskane w tym obszarze nagrody i wyróżnienia.

Wszystkie prace dołączone do rozprawy doktorskiej mają charakter wieloautorski, a liczba współautorów w poszczególnych publikacjach wynosi od 2 do 7 osób, co można uznać za typowe dla badań eksperymentalnych wykorzystujących zaawansowane metody analityczne i badawcze. Zgodnie z obowiązującą ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce rozprawę tę należy traktować jako samodzielną i wyodrębnioną część pracy zbiorowej. Na podstawie przywołanych wcześniej zgodnych oświadczeń współautorów artykułów należy stwierdzić, że indywidualny wkład Autora w przygotowanie poszczególnych publikacji nie budzi zastrzeżeń. Dodatkowo fakt, że we wszystkich artykułach pan mgr inż. Mariusz Wtulich figuruje jako pierwszy autor, a w dwóch z nich również jako autor korespondencyjny, jednoznacznie potwierdza jego istotny wkład w powstanie przedstawionych prac naukowych.

Praca A poświęcona jest ocenie wpływu modyfikacji hydrotermalnej nanorurek TiO₂, prowadzonej w wodzie oraz w wodnych roztworach azotanów(V) litu, sodu i potasu, na ich właściwości fotoelektrochemiczne i fotokatalityczne. Wykazano, że zastosowanie tego procesu prowadzi do uporządkowania morfologii warstwy nanorurek, usunięcia aglomeratów oraz ograniczenia zawartości zanieczyszczeń powierzchniowych pozostałych po anodyzacji. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla modyfikacji przeprowadzonej w wodzie, która skutkowała niemal dwukrotnym wzrostem natężenia fotoprądu oraz obniżeniem potencjału progowego reakcji wydzielania tlenu. Proces hydrotermalny przeprowadzony w środowisku roztworów azotanów(V) litowców również przyniósł poprawę właściwości w porównaniu z wyjściową, niemodyfikowaną próbką TiO₂, jednak efekt ten był wyraźnie mniejszy niż w przypadku zastosowania samej wody.

W pracy B przedstawiono wyniki domieszkowania nanorurek TiO_2 niewielką ilością kobaltu w procesie hydrotermalnym jako metody poprawy ich właściwości związanych z oddziaływaniem ze światłem. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wprowadzenie około 0,1 at.% Co prowadzi do zwiększenia absorpcji światła w zakresie widzialnym, przesunięcia potencjału płaskich pasm oraz obniżenia potencjału progowego utleniania wody. Najistotniejszym efektem była wyraźna poprawa odpowiedzi fotoelektrochemicznej domieszkowanych nanorurek TiO_2 , przejawiająca się około trzykrotnym wzrostem natężenia fotoprądu względem nanorurek niemodyfikowanych. Efekt ten powiązano z korzystną zmianą struktury elektronowej, poprawą absorpcji promieniowania oraz większym rozwinięciem powierzchni właściwej elektrody.

Naturalną konsekwencją badań nad modyfikacją nanorurek TiO_2 kobaltem było osadzanie na ich powierzchni kobaltowych kokatalizatorów Co_3O_4 i CoOOH metodą elektroosadzania. Wyniki tych prac przedstawiono w artykule C, którego celem było porównanie wpływu obu związków na przebieg reakcji wydzielania tlenu zarówno w ciemności, jak i przy oświetlaniu. Wykazano, że zastosowanie CoOOH jako modyfikatora powierzchniowego prowadzi do istotnego obniżenia potencjału początku reakcji OER oraz nadpotencjału, a odpowiednia ilość tego kokatalizatora skutkuje niemal dwukrotnym wzrostem natężenia fotoprądu. Zaobserwowaną poprawę właściwości modyfikowanych nanorurek TiO_2 przypisano mechanizmowi protonowo sprzężonego transferu elektronu oraz strukturze warstwy CoOOH umożliwiającej przenikanie elektrolitu, co sprzyja akumulacji i transportowi fotogenerowanych dziur.

W pracy D przedstawiono odmienne podejście do modyfikacji TiO_2 . Zamiast kokatalizatorów opartych na kobalcie zastosowano kokatalizatory bezmetaliczne otrzymane z melaminy. Melem, melon i $g\text{-C}_3\text{N}_4$ oraz ich pochodne otrzymane w wyniku modyfikacji kwasem siarkowym osadzono metodą drop-casting na powierzchni nanorurek w celu poprawy ich właściwości fotoelektrochemicznych. Wykazano, że zastosowane kokatalizatory wykazują przewodnictwo typu p i tworzą z TiO_2 heterozłącza sprzyjające separacji nośników ładunku. Najlepsze wyniki uzyskano dla układu TiO_2 -melem poddany modyfikacji kwasem a układ ten charakteryzował się najkorzystniejszymi parametrami utleniania wody w ciemności oraz wyraźnie lepszą odpowiedzią fotoelektrochemiczną. Efekt ten powiązano z obecnością końcowych grup aminowych i hydroksylaminowych oraz z utworzeniem układu o charakterze zbliżonym do heterozłącza typu Z-scheme.

Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej tworzą spójny cykl prac poświęconych inżynierii nanorurek TiO_2 przeznaczonych do zastosowania jako fotoanody aktywne w reakcji wydzielania tlenu. Wszystkie artykuły oparto na tej samej bazie materiałowej, tj. nanorurkach TiO_2 otrzymanych w procesie anodyzacji, a ich wspólnym celem była ocena wpływu wybranych strategii modyfikacji na strukturę, stan chemiczny powierzchni, natężenie fotoprądu oraz parametry elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne związane z przebiegiem reakcji wydzielania tlenu. W rozprawie zgromadzono obszerny i wartościowy materiał doświadczalny, zarówno pod względem zakresu badanych materiałów, jak i różnorodności zastosowanych technik badawczych.

Analiza wyników zaprezentowanych i omówionych przez pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha prowadzi do sformułowania kilku uwag oraz pytań, które, w mojej opinii, wymagają uściślenia. Poniżej przedstawiam najważniejsze z nich, zwracając się jednocześnie do Autora z prośbą o ustosunkowanie się do poruszonych kwestii.

1. Proszę o doprecyzowanie, w jaki sposób skonstruowano schemat przedstawiony na rysunku 2, a także na jakiej podstawie wyznaczono zaznaczone na nim wartości potencjałów oraz położenie poziomów energetycznych.
2. Na stronie 19, na rysunku 3b, przedstawiono poprawny sposób wyznaczania energii przerwy wzbronionej na podstawie danych uzyskanych metodą spektroskopii UV-vis. Metoda ta nie została jednak zastosowana w pracach A i B. Szkoda, że Autor nie opatrzył tych artykułów krótkim komentarzem uwzględniającym odpowiednią korektę. Proszę zatem o odniesienie się do tego, jak zmieniłaby się interpretacja wyników przedstawionych w pracach A i B, a także wynikających z nich wniosków, gdyby zastosowano właściwą metodę wyznaczania wartości E_g .
3. W pracy A zamieszczono stwierdzenie: "Formation of -OMe surface groups is expected to cause a diminution in possible dissociative adsorption of water molecules during the oxidation process. However, differences between particular cations require further studies." Czy wspomniane dalsze badania zostały przeprowadzone, a jeśli tak, to do jakich wniosków doprowadziły?
4. W pomiarach fotoelektrochemicznych wykorzystano różne elektrolity: 0,1M K_2SO_4 w artykułach A i B, 0,2M K_2SO_4 w artykule C oraz 0,2M Na_2SO_4 w artykule D. Proszę o uzasadnienie takiego doboru warunków eksperymentalnych oraz o odniesienie się do wpływu rodzaju i stężenia elektrolitu na uzyskiwane wyniki, zwłaszcza w kontekście możliwości ich wzajemnego porównywania.
5. Proszę o komentarz dotyczący stabilności oraz odporności mechanicznej w warunkach pomiarów elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych warstw otrzymanych metodą drop-casting. Czy prowadzono badania długoterminowe pozwalające ocenić trwałość tych warstw?

Rozprawa została napisana poprawnym językiem naukowym, a jej redakcja świadczy o dużej staranności Autora zarówno w warstwie merytorycznej, jak i edytorskiej. W tekście można jednak dostrzec kilka błędów i niejasności:

- Podpis do wykresu 4 w pracy A jest niepoprawny. Sam rysunek nie przedstawia bowiem widm XPS pasma O 1s, lecz procentowy udział składowych pasm O 1s po dekonwolucji w funkcji czasu obróbki hydrotermalnej. Właściwe widma O 1s zostały natomiast zamieszczone w materiałach uzupełniających jako wykres S2.
- W artykułach prezentujących wyniki analiz przeprowadzonych metodą EDX brakuje informacji dotyczącej niepewności oznaczeń składu pierwiastkowego. Kwestia ta ma istotne znaczenie, zwłaszcza że w pracy A, w tabeli 2, dla próbki modyfikowanej hydrotermalnie w wodzie przez 64 h podano bardzo niską zawartość fosforu, rzędu 0,14 at.%. Niewiele większe wartości przedstawiono również w tabeli 1 w pracy C. Są to wielkości bardzo małe, dlatego wskazanie błędu oznaczenia byłoby tu szczególnie zasadne.

- Rysunek zamieszczony na stronie 35 został błędnie oznaczony numerem 8 zamiast 9, co w konsekwencji spowodowało nieprawidłową numerację kolejnych rysunków.
- W pracy C podano, że przy osadzaniu kobaltu przy przepuszczonym ładunku 40 mC/cm^2 zawartość atomowa kobaltu jest o 1,5% niższa niż w elektrodach, dla których osadzanie prowadzono przy ładunku 100 mC/cm^2 . Z treści pracy wynika jednak, że zmiana ta dotyczy różnicy wyrażonej w punktach procentowych, a nie w procentach.

Przedstawione w niniejszej recenzji pytania i uwagi w żadnym stopniu nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny wartości merytorycznej rozprawy doktorskiej pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha. Doktorant wykazał się bardzo dobrym opanowaniem warsztatu badawczego oraz umiejętnym wykorzystaniem zaawansowanych technik pomiarowych. Sposób prowadzenia analizy wyników oraz formułowania opartych na niej wniosków świadczy, w mojej ocenie, o dojrzałości naukowej Autora. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że praca została napisana spójnym, naukowym językiem i starannie opracowana.

Wniosek końcowy

Biorąc pod uwagę wszystkie wskazane walory recenzowanej pracy, stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571, z późn. zm.). W związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

A. Twerach-Zajac
.....