

Prof. dr hab. Grzegorz Sulka
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Zespół Elektrochemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: 12 686 25 18
e-mail: sulka@chemia.uj.edu.pl

POLITECHNIKA GDAŃSKA
BIURO RADY DYSCYPLINY NAUKOWEJ
INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

Wpłynęło dnia 14.09.2026
L.dz. 111/2026
Podpis WS



**Uniwersytet Jagielloński
w Krakowie**

OCENA

**pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha zatytułowanej
„Modification of TiO₂ nanotubes as photoanodes for enhanced oxygen evolution reaction
(OER) activity”**

Praca doktorska Pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha zatytułowana „Modification of TiO₂ nanotubes as photoanodes for enhanced oxygen evolution reaction (OER) activity” została zrealizowana w Katedrze Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. Anny Lisowskiej-Oleksiak.

Zakres tematyczny pracy

W obliczu rosnącego zapotrzebowania na energię oraz nasilających się zmian klimatycznych, rozwój czystych i zrównoważonych technologii energetycznych staje się jednym z kluczowych wyzwań współczesnej nauki i gospodarki. Szczególne znaczenie przypisuje się rozwiązaniom ograniczającym emisję gazów cieplarnianych oraz umożliwiającym efektywne wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, takich jak energia słoneczna. W tym kontekście intensywnie rozwijane są technologie pozwalające na bezpośrednią konwersję energii słonecznej na paliwa chemiczne, w szczególności wodór, uznawany za jedno z najbardziej perspektywicznych paliw przyszłości. Istotną rolę w tych badaniach odgrywają procesy fotoelektrochemiczne, które umożliwiają rozkład wody przy wykorzystaniu promieniowania słonecznego. Kluczowym elementem takich układów są nowoczesne materiały półprzewodnikowe, charakteryzujące się wysoką aktywnością, stabilnością oraz odpowiednim ułożeniem pasm walencyjnego i przewodnictwa. Rozwój i optymalizacja tych materiałów stanowią fundament dla zwiększenia wydajności oraz praktycznego zastosowania technologii produkcji zielonego wodoru.

Praca doktorska Pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha koncentruje się na projektowaniu i modyfikacji półprzewodnikowych fotoanod opartych na anodowych nanorurkach TiO₂, przeznaczonych do zastosowania w procesach fotoelektrochemicznego rozkładu wody. Doktorant jasno sformułował cel badawczy, obejmujący opracowanie fotoanody umożliwiającej zwiększenie efektywności reakcji wydzielania tlenu (OER), która stanowi kluczowe ograniczenie kinetyczne w procesie fotoelektrolizy wody. W rozprawie przeanalizowano cztery zaawansowane strategie

modyfikacji TiO_2 , obejmujące obróbkę hydrotermalną, domieszkowanie kobaltem, nanoszenie warstw katalitycznych oraz zastosowanie bezmetalicznych kokatalizatorów na bazie azotków węgla.

Tematyka rozprawy wpisuje się w aktualne i strategiczne kierunki badań naukowych ostatnich lat, poświęcone opracowywaniu nowych materiałów katalitycznych do zastosowań w procesach fotokatalitycznego rozkładu wody. Badania te odpowiadają na potrzebę zmian technologicznych, wynikających z rosnącego zapotrzebowania na energię oraz konieczności redukcji emisji gazów cieplarnianych. Fotoelektrochemiczny rozkład wody stanowi obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych metod wytwarzania tzw. „czystej energii” w przeciwieństwie do spalania paliw kopalnych. Szczególnie istotne jest wykorzystanie stabilnych i powszechnie dostępnych materiałów, takich jak ditlenek tytanu, co zwiększa potencjał wdrożeniowy proponowanych rozwiązań. Warto podkreślić, że niniejsza rozprawa doktorska może przyczynić się do lepszego zrozumienia zależności między strukturą, właściwościami i aktywnością półprzewodnikowych materiałów funkcjonalnych, do zastosowań w ogniwach fotoelektrochemicznych. W rezultacie stanowi ona ważny krok w kierunku opracowania trwałych i wydajnych systemów do produkcji energii odnawialnej. W świetle dynamicznie rozwijających się badań nad nowoczesnymi materiałami na fotoanody, podjęcie tej tematyki jest w pełni uzasadnione, a przygotowana przez Pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha praca stanowi interesującą propozycję wpisującą się w najnowsze nurty badawcze inżynierii materiałowej i elektrochemii.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pana Mariusza Wtulicha opiera się na czterech oryginalnych pracach opublikowanych w latach 2021–2025 w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR), takich jak *Applied Surface Science* (2 publikacje), *Electrochimica Acta* oraz *Materials*. We wszystkich tych pracach Doktorant jest pierwszym autorem, a w dwóch z nich pełni również funkcję autora korespondencyjnego wspólnie z Panią Promotor. Współczynnik oddziaływania (IF) tych czasopism, zgodny z rokiem publikacji, mieści się w przedziale od 3,748 do 6,9, co daje średnią wartość około 6,04 i stanowi bardzo dobry wynik. Mimo że publikacje te ukazały się stosunkowo niedawno, ich oddźwięk w środowisku naukowym jest już zauważalny, o czym świadczy łączna liczba 38 cytowań. Cykl czterech publikacji, stanowiących podstawę pracy doktorskiej, został uzupełniony krótkim wstępem, które wprowadza w tematykę rozprawy oraz daje ogólny obraz przeprowadzonych badań. Całość zwieńczona jest podsumowaniem oraz aneksem zawierającym informacje o osiągnięciach naukowych autora, jego oświadczenia, a także oświadczenia współautorów publikacji wchodzących w skład rozprawy. Z przedstawionych oświadczeń wynika, że zasadnicza część pracy związanej z realizacją badań zaprezentowanych w publikacjach została wykonana przez Doktoranta.

Z uwagi na fakt, że materiał stanowiący podstawę rozprawy doktorskiej został już zaprezentowany środowisku naukowemu w formie publikacji o zasięgu międzynarodowym, rola recenzenta jest w pewnym stopniu utrudniona, ponieważ każda z tych prac została wcześniej poddana wnikliwej procedurze recenzyjnej. Ich publikacja w renomowanych czasopismach jednoznacznie potwierdza, że spełniają one wysokie standardy naukowe.

Pierwsza część pracy (rozdział I) stanowi wprowadzenie, które w syntetyczny sposób przedstawia problematykę badawczą oraz porządkuje aktualny stan wiedzy dotyczący ogólnych

zasad działania ogniw fotoelektrochemicznych oraz ograniczeń i strategii stosowanych w celu poprawy ich właściwości. W dalszej części Autor omawia materiały półprzewodnikowe wykorzystywane jako fotoanody, ze szczególnym uwzględnieniem ich kluczowych właściwości istotnych z punktu widzenia zastosowań praktycznych. Kolejne fragmenty poświęcone są charakterystyce TiO_2 jako materiału na fotoanody oraz metodom jego otrzymywania, takim jak synteza hydrotermalna, metody z wykorzystaniem szablonów, metoda zol-żel, eksfoliacja chemiczna oraz elektrochemiczne utlenianie metalicznego tytanu. Szczególna uwaga została zwrócona na metodę anodyzacji, w której opisano etapy wzrostu nanorurek oraz ogólną morfologię powstającej warstwy tlenkowej. Przedstawiono również różnorodne metody modyfikacji TiO_2 po procesie anodyzacji, obejmujące m.in. otrzymywanie struktur porowatych, nanorurek o podwójnych ściankach lub strukturze typu „bambus”, a także obróbkę hydrotermalną i inne podejścia. W końcowej części wprowadzenia zaprezentowano ogólne strategie modyfikacji nanorurek TiO_2 w celu poprawy ich właściwości fotoelektrochemicznych, takie jak domieszkowanie metalami i niemetalami, osadzanie kokatalizatorów oraz tworzenie heterozłączy. Ostatni podrozdział zawiera krótkie omówienie potencjalnych zastosowań nanorurek TiO_2 .

W rozdziale II Doktorant przedstawił cele rozprawy oraz prowadzonych badań naukowych, a także zaprezentował metodykę badań, w której w sposób jasny i szczegółowy opisał zastosowane procedury eksperymentalne oraz wykorzystane techniki charakterystyki otrzymanych materiałów. Zasadniczy trzon rozprawy stanowią rozdziały III-VI, poświęcone poszczególnym publikacjom naukowym wchodzącym w jej skład. Zamieszczono w nich teksty artykułów wraz z materiałami uzupełniającymi, a także – co szczególnie cenne i ułatwiające odbiór pracy – podsumowania zawierające cele oraz najważniejsze osiągnięcia każdej z prac. Całość rozprawy doktorskiej zamyka rozdział podsumowujący, w którym wyeksponowano główne osiągnięcia badań oraz ich potencjalne znaczenie poznawcze i aplikacyjne. Przyjęta konstrukcja pracy sprzyja logicznemu odbiorowi treści i świadczy o dojrzałości naukowej Doktoranta.

W publikacji przedstawionej w rozdziale III podjęto systematyczne badania nad wpływem obróbki hydrotermalnej na właściwości fotoelektrochemiczne i fotokatalityczne nanorurek TiO_2 , ze szczególnym uwzględnieniem roli środowiska reakcyjnego - wody oraz roztworów azotanów metali alkalicznych (LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3). Badania te uważam za szczególnie ciekawe i wartościowe, a jednocześnie rzadko omawiane w literaturze przedmiotu. Ich celem było ustalenie zależności pomiędzy zmianami morfologii, składu powierzchniowego i właściwości optycznych a aktywnością fotoelektrochemiczną i fotokatalityczną materiałów poddanych procesowi hydrotermalnej obróbki. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazały, że obecność kationów metali alkalicznych w warstwie przypowierzchniowej prowadzi do obniżenia aktywności fotoelektrochemicznej. Choć wszystkie modyfikowane próbki wykazywały poprawę właściwości względem materiału wyjściowego – w tym wyższą aktywność w procesie degradacji błękitu metylenowego, obniżenie potencjału początkowego reakcji wydzielania tlenu oraz nieznaczny wzrost fotoprądu – to najlepsze rezultaty uzyskano dla próbek modyfikowanych wyłącznie w wodzie. W przypadku próbek traktowanych w roztworach elektrolitów obserwowane efekty były wyraźnie słabsze. Za kluczowym czynnikiem wpływającym na poprawę właściwości Doktorant uznał zmianę morfologii nanorurek TiO_2 , prowadzącą do zwiększenia absorpcji promieniowania UV. Zjawisko to zostało dodatkowo powiązane z efektami interferencyjnymi typu Fabry’ego-Pérot, wynikającymi ze zmian geometrii

warstwy tlenkowej. Doktorant zauważył również, że zmiany w widmach absorpcyjnych mogą częściowo wynikać z obecności stanów pośrednich w przerwie energetycznej. Istotną rolę odgrywają także zmiany chemiczne powierzchni nanorurek TiO_2 , obejmujące zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń (fluoru, fosforu i związków węgla) oraz modyfikację otoczenia jonów Ti(IV) w sieci TiO_2 , co w konsekwencji sprzyja zwiększeniu liczby aktywnych centrów reakcyjnych na powierzchni katalizatora. W przypadku próbek modyfikowanych w obecności elektrolitów Doktorant zaobserwował zwężenie przerwy energetycznej (co moim zdaniem nie znajduje uzasadnienia w prezentowanych wynikach) oraz anodowe przesunięcie potencjału płaskiego pasma. Mimo że zmiany te teoretycznie powinny sprzyjać poprawie właściwości fotoelektrochemicznych, obecność kationów w warstwie przypowierzchniowej prawdopodobnie zaburzała udział grup hydroksylowych w reakcjach powierzchniowych, ograniczając efektywność procesów fotokatalitycznych. Najlepsze właściwości wykazała próbka poddana obróbce hydrotermalnej w wodzie przez 24 godziny, która charakteryzowała się najwyższą intensywnością absorpcji oraz najwyższą aktywnością fotoelektrokatalityczną.

W rozdziale IV przedstawiono wyniki badań nad wpływem śladowego domieszkowania kobaltu na właściwości nanorurek TiO_2 . Celem pracy było sprawdzenie, czy niewielkie ilości kobaltu wprowadzone do struktury półprzewodnika mogą poprawić jego właściwości fotoelektrochemiczne poprzez modyfikację struktury elektronowej. Domieszkowanie przeprowadzono metodą hydrotermalną w kontrolowanych warunkach, uzyskując bardzo niskie stężenia kobaltu (ok. 0,1–0,4 at.%). Kompleksowa charakterystyka materiałów (SEM, EDX, XRD, spektroskopia Ramana, XPS oraz pomiary UV-Vis) potwierdziła zachowanie fazy anatazu oraz wprowadzenie kobaltu, głównie w postaci Co^{2+} , w warstwie powierzchniowej. Jednocześnie zaobserwowano powstawanie defektów strukturalnych oraz rozwinięcie rzeczywistej powierzchni nanorurek zwłaszcza po obróbce hydrotermalnej prowadzonej bezpośrednio po anodyzacji. Doktorant zauważył, że modyfikacja kobaltu wpłynęła istotnie na właściwości optyczne – nastąpiło przesunięcie absorpcji w kierunku światła widzialnego oraz nieznaczne zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej. Najważniejsze zmiany dotyczyły jednak właściwości elektrochemicznych: obniżeniu uległ potencjał progowy utleniania wody (o ok. 100 mV w warunkach zaciemnienia), a potencjał pasma płaskiego przesunął się w kierunku anodowym. Elektrody domieszkowane po anodyzacji i wygrzewaniu wykazywały również istotny wzrost aktywności fotoelektrokatalitycznej. Najbardziej znaczącym rezultatem był wzrost generowanego fotoprądu – z ok. $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla materiału niemodyfikowanego do ok. $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla materiału domieszkowanego po anodyzacji i wygrzewaniu, co odpowiada niemal trzykrotnej poprawie. Efekt ten przypisano zwiększonej absorpcji światła widzialnego, rozwinięciu rzeczywistej powierzchni oraz zmniejszeniu oporu transferu ładunku na granicy faz. Doktorant wykazał również, że niskotemperaturowa procedura hydrotermalna sprzyja uzyskaniu materiału o lepszych właściwościach fotoelektrochemicznych, natomiast dodatkowa obróbka cieplna po anodyzacji i domieszkowaniu hydrotermalnym prowadzi do degradacji nanorurek i spadku rejestrowanych fotoprądów, mimo zachowania aktywności elektrokatalitycznej w ciemności.

Kolejny z rozdziałów, moim zdaniem najciekawszy i poparty dogłębną charakterystyką fizykochemiczną, poświęcony jest zastosowaniu związków kobaltu w formie warstw fotokatalitycznych osadzanych na powierzchni nanorurek TiO_2 w procesach fotoelektrochemicznych

i fotokatalitycznych. W tym celu porównano dwie formy tlenkowe kobaltu (Co_3O_4 i CoOOH) oraz ich zawartość pod kątem ich aktywności w reakcji wydzielania tlenu (OER). Doktorant zaproponował ciekawą metodę otrzymywania kokatalizatorów opartą na potencjostatycznym elektroosadzaniu metalicznego Co, a następnie jego konwersji do faz tlenkowych poprzez wygrzewanie w atmosferze powietrza lub utlenianie elektrochemiczne. Wyniki badań wykazały wyraźną przewagę kokatalizatora CoOOH (szczególnie przy najwyższej zawartości Co) nad Co_3O_4 , zarówno w warunkach elektro-, jak i fotoelektrokatalitycznych. Dla najbardziej obiecującej elektrody zaobserwowano obniżenie nadnapięcia reakcji OER o około 0,6 V przy gęstości prądu $0,1 \text{ mA/cm}^2$, a także istotny wzrost fotoprądu. Analiza kinetyczna (nachylenie Tafela $\sim 157 \text{ mV/dec}$) potwierdziła mechanizm z udziałem jednoelektronowego etapu przeniesienia ładunku, a szczegółowe badania wykazały, że CoOOH działa jako aktywny kolektor dziur oraz sprzyja transferowi ładunku poprzez mechanizm transferu elektronów wspomaganego protonami (PAET), co przyspiesza wydzielanie tlenu. Doktorant stwierdził, że jednocześnie mogą być generowane anionorodniki ponadtlenkowe, które przejściowo ograniczają aktywność kokatalizatora, co objawia się spadkiem fotoprądu oraz pojawieniem się prądów katodowych. Zauważono, że efekt ten można wyeliminować poprzez zastosowanie „zmiatacza dziur” (np. hydrochinonu), co pozwoliło utrzymać stabilny, wysoki fotoprąd. Wykazano również, że porowata struktura CoOOH sprzyja adsorpcji reagentów, poprawia transport jonów oraz umożliwia jednoczesny przebieg procesów bezpośredniego utleniania i degradacji fotokatalitycznej (m.in. z udziałem rodników hydroksylowych oraz aktywnych centrów Co^{4+}). Zjawiska te potwierdzono w testach dekoloryzacji błękitu metylenowego.

Ostatni rozdział dotyczy zastosowania bezmetalicznych kokatalizatorów na bazie azotków węgla, takich jak melem (oligomer), melon (polimer liniowy) oraz $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (grafityczny azotek węgla), nanoszonych na nanorurki TiO_2 . Celem badań było określenie ich przydatności jako alternatywy dla katalizatorów zawierających metale krytyczne, takie jak kobalt. Materiały te otrzymano poprzez kontrolowaną syntezę z melaminy (w temperaturze 400 i 525 °C) oraz modyfikację chemiczną w kwasie siarkowym, co prowadziło do zmian struktury i grup funkcyjnych. Doktorant wykazał, że materiały mają strukturę krystaliczną opartą na pierścieniach tri-s-heptazykowych oraz zawierają różnorodne grupy końcowe ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $=\text{O}$), kluczowe dla ich właściwości katalitycznych i fotoelektrokatalitycznych. Przeprowadzone badania elektrochemiczne potwierdziły, że materiały te wykazują przewodnictwo typu p i tworzą korzystne heterozłącza z TiO_2 (półprzewodnik typu n), umożliwiające efektywną separację ładunków zgodnie z mechanizmem heterozłącza typu Z. Pomiarы voltamperometrii liniowej (w ciemności i przy oświetleniu) wykazały istotny wpływ grup $-\text{NH}_2$ na kinetykę reakcji wydzielania tlenu (OER). Najlepsze wyniki uzyskano dla oligomeru melem modyfikowanego kwasem (tzw. „white melem”), który wykazywał najniższe nadnapięcie, wysokie fotoprądy oraz korzystne nachylenie Tafli ($\sim 83 \text{ mV/dec}$). Istotnym odkryciem było wykazanie, że grupy aminowe mogą bezpośrednio uczestniczyć w mechanizmie OER, pełniąc rolę centrów katalitycznych i mediatorów transferu elektronów i protonów. Zaproponowano czteroelektronowy mechanizm reakcji, w którym grupa $-\text{NH}_2$ ulega przejściowemu utlenianiu do $-\text{NHOH}$, a następnie regeneracji z wydzielaniem O_2 . Mechanizm ten może zachodzić zarówno w ciemności, jak i podczas oświetlania. Dodatkowo Doktorant wykazał, że materiały o niższym stopniu polikondensacji (melem, melon), szczególnie po modyfikacji H_2SO_4 , wykazują lepsze właściwości niż $g\text{-C}_3\text{N}_4$, przy jednoczesnym niższym zapotrzebowaniu

energetycznym syntezy. Wysoką aktywność potwierdzono także w testach fotokatalitycznych odbarwienia błękitu metylenowego.

Uwagi dyskusyjne

Recenzowana praca doktorska została przygotowana z dużą starannością, a wprowadzenie do publikacji wchodzących w skład rozprawy zawiera jedynie nieliczne, drobne niedoskonałości, takie jak brakujące lub nadmiarowe przecinki i kropki, brak indeksów dolnych we wzorach sumarycznych związków chemicznych, niedokończone słowa lub zdania (np. str. 25, 45) oraz pomyłki w numeracji rysunków (np. Fig. 11 zamiast poprawnego Fig. 10 na str. 39 i 40). Na uwagę zasługuje jednak brak należytej staranności w przygotowaniu zestawienia cytowanej literatury (str. 47–62), gdzie wielokrotnie pomijano indeksy we wzorach chemicznych, dublowano pozycje literaturowe (19 = 236, 88 = 132, 90 = 168, 145 = 146), zamieszczano zbędne, powielone dane (np. ref. 77, 90, 100, 122), nie podawano numerów artykułów lub stron (np. ref. 115, 154, 182) oraz wskazywano nieaktualne daty dostępu do źródeł internetowych (np. sierpień 2022, mimo że praca była przygotowywana w późniejszym okresie; ref. 3, 5, 9, 10, 192). Nie zamierzam jednak szczegółowo wyliczać wszystkich tych drobnych uchybień, gdyż nie wpływają one na wysoką wartość merytoryczną pracy. Warto również podkreślić, że strona graficzna zamieszczonych rysunków została opracowana starannie.

Zasadniczo nie mam zastrzeżeń do treści merytorycznej ani strony edytorskiej pracy, niemniej chciałbym poruszyć kilka wątków – zwłaszcza o charakterze dyskusyjnym – które warto omówić podczas obrony pracy doktorskiej:

1. We wprowadzeniu Doktorant omawia jedynie fotoanody zbudowane z różnych półprzewodników (rozdział 4.2.4), natomiast brakuje ogólnego, lecz krytycznego omówienia heterozłączy oraz możliwych mechanizmów transportu ładunków pomiędzy TiO_2 a kokatalizatorami. Takie ujęcie pozwoliłoby lepiej zobrazować cel, do którego dążył Doktorant.
2. Zauważyłem rozbieżności w opisie metodyki badań. Na str. 71 podano czas adsorpcji barwnika na fotokatalizatorze przed naświetlaniem wynoszący 20 min, natomiast w publikacji 1 (rozdział III), w sekcji 3.4 (str. 87), wskazano czas 30 min.
3. Niestety, w publikacji 1 (rozdział III) dostrzegłem istotną nieścisłość merytoryczną, często spotykaną w literaturze naukowej, dotyczącą niepoprawnego wyznaczania wartości przerwy wzbronionej na podstawie wykresów Tauca (rys. 7a–d). W przypadku widm UV–Vis materiałów wykazujących znaczną absorpcję fotonów o energiach niższych niż rzeczywista przerwa energetyczna, standardowa metoda ekstrapolacji może prowadzić do istotnych błędów. W takich sytuacjach bardziej właściwe jest określenie przerwy wzbronionej poprzez wyznaczenie punktu przecięcia stycznych poprowadzonych do dwóch fragmentów krzywej absorbancji, zgodnie z podejściem zaproponowanym przez P. Makułę i innych (J. Phys. Chem. Lett., 9 (2018) 6814–6817). Zastosowanie tej metody do przedstawionych widm pozwala oszacować rzeczywistą wartość przerwy energetycznej dla TiO_2 poddanego obróbce hydrotermalnej w wodzie na około 3,3 eV, niezależnie od czasu trwania procesu, natomiast dla próbek otrzymanych w roztworach soli litowców wartości te mieszczą się w zakresie 3,24–3,3 eV. Podobne nieprawidłowości w wyznaczaniu przerwy wzbronionej zauważyłem

również w publikacji 2 (rys. 5, str. 110).

4. W publikacji 1 (rozdział III) Doktorant przedstawia krzywe woltamperometrii cyklicznej na rys. 8 (str. 85), jednak nie wskazuje, które cykle zostały zaprezentowane. Warto podkreślić, że pierwszy cykl często różni się od kolejnych, gdyż może prowadzić do aktywacji elektrody oraz wywoływać trwałe zmiany na jej powierzchni lub w warstwie dyfuzyjnej roztworu, które nie występują w takim samym stopniu w dalszych cyklach.
5. W publikacji 2 (rozdział IV), na rys. 9 (str. 114), Doktorant porównuje właściwości fotoelektrochemiczne (PEC) kilku elektrod na bazie TiO_2 poddanych obróbce hydrotermalnej. Moim zdaniem takie porównanie jest obciążone znaczną niepewnością ze względu na dużą liczbę zmiennych parametrów wpływających na właściwości PEC. Analizowane próbki różniły się nie tylko porowatością (różna absorpcja promieniowania świetlnego), szorstkością i grubością warstwy TiO_2 (różna długość drogi do kolektora dla nośników ładunku), ale również składem chemicznym (materiały niedomieszkowane oraz domieszkowane kobaltem).
6. W publikacji 2 (rozdział IV), w sekcji 3.2 (str. 105), Autorzy podają grubość warstwy TiO_2 po obróbce hydrotermalnej równą $215 \mu\text{m}$, podczas gdy na rys. 1 zaznaczone wartości nie przekraczają $2,11 \mu\text{m}$.
7. W publikacji 2 (rozdział IV), na rys. 2 (str. 107), przedstawiono dyfraktogramy proszkowe dla próbek TiO_2 oraz TiO_2 domieszkowanego Co. Widoczne jest przesunięcie refleksów, np. (112) oraz (102), dla próbki domieszkowanej w kierunku większych wartości kątów 2θ względem próbki niedomieszkowanej. Jak Doktorant interpretuje to przesunięcie?
8. W publikacji 3 (rozdział V) wyznaczono nachylenia Tafela dla reakcji OER (rys. S9 oraz Tabela 2). Wartości te są stosunkowo wysokie dla większości badanych materiałów, co wskazuje na niekorzystną kinetykę reakcji oraz ograniczoną aktywność elektrokatalityczną. Dla próbki HA TiO_2 -NTs/CoOOH uzyskano wartość 157 mV/dec , podczas gdy w literaturze materiał ten uznawany jest za jeden z bardziej efektywnych elektrokatalizatorów spośród układów niezawierających metali szlachetnych. Co mogło być przyczyną uzyskania takich wyników?
9. W publikacji 4 (rozdział VI), pod rys. S2 (str. 175), znajduje się prawdopodobnie błędny podpis, który nie odpowiada prezentowanym widmom. Dodatkowo na str. 163 (druga linia od dołu) Autorzy odwołują się do rys. S7, jednak najprawdopodobniej chodzi o rys. 7.

Wnioski końcowe

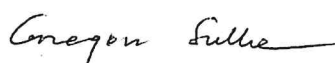
Podsumowując, rozprawa stanowi spójne, oryginalne i wyjątkowo wartościowe opracowanie naukowe. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością aktualnej literatury, wysokimi kompetencjami eksperymentalnymi oraz zdolnością do krytycznej i pogłębionej analizy uzyskanych wyników. Przedstawiona praca wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy w obszarze elektrochemii oraz inżynierii powierzchni materiałów. Na szczególne uznanie zasługuje zarówno przemyślana koncepcja badań, jak i ich konsekwentna realizacja, cechująca się dużą starannością oraz praktycznym podejściem do kompleksowej charakterystyki otrzymanych materiałów fotoaktywnych. Warto podkreślić, że osiągnięcia przedstawione w rozprawie wyróżniają się na tle aktualnych badań dzięki nowatorskiemu połączeniu metod syntezy i analizy, co znacząco podnosi ich wartość poznawczą i aplikacyjną. Wyniki zawarte w pracy doktorskiej zostały opublikowane

w renomowanych czasopismach naukowych, co dodatkowo potwierdza ich wysoki poziom oraz znaczenie dla rozwoju dyscypliny.

Biorąc pod uwagę powyższe, stwierdzam, że rozprawa spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Mariusza Wtulicha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, mając na uwadze wysoki poziom naukowy oraz jakość przedstawionych wyników, wnoszę do Wysokiej Rady o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Kraków, 10 kwietnia 2026 r.



Podpisany elektronicznie przez
Grzegorz Dariusz Sulka
10.04.2026
18:03:01 +02'00'