

Wpłynęło dnia 24.04.2026  
L.dz. 15/2026  
Podpis AA



POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
Prof. Adam Proń

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
Tel.: +48-222345584;  
e-mail: adam.pron@pw.edu.pl



Warszawa 15.04.2026

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Mariusza Wtulicha zatytułowanej  
**„Modyfikacja nanorurek TiO<sub>2</sub> jako fotoanod o zwiększonej aktywności w  
reakcji wydzielania tlenu”**

**Uwagi ogólne**

Rozprawa doktorska p. Mariusza Wtulicha, zredagowana w całości w języku angielskim, obejmuje zbiór czterech artykułów wraz z dołączonymi do nich „Przełogiem literaturowym” (*"Literature Background"*) oraz opisem stosowanych technik badawczych. Artykuły te są spójne tematycznie i dotyczą modyfikacji TiO<sub>2</sub> o specyficznej morfologii nanorurek w celu poprawy właściwości foto- i fotoelektrokatalitycznych tego półprzewodnika o dużej przerwie energetycznej. Trzy spośród czterech publikacji wchodzących w skład zbioru zostały opublikowane w czasopismach oficyny wydawniczej *Elsevier* – dwa artykuły w *Applied Surface Science*, a jeden w *Electrochimica Acta*. Czwarta praca ukazała się w czasopiśmie *Materials*, periodyku wydawanym przez oficynę *MDPI* i - jak pokazują dane statystyczne - najczęściej wybieranym w ostatnim dziesięcioleciu przez polskich naukowców. Doktorant miał bez wątpienia największy udział w powstaniu tych prac, co potwierdzają nie tylko oświadczenia współautorów dołączone do rozprawy, lecz także informacje o podziale zadań pomiędzy współautorami zamieszczone w artykułach opublikowanych w *Applied Surface Science* i *Electrochimica Acta*. W dwóch publikacjach występuje liczne grono współautorów (odpowiednio pięciu i sześciu), co nie jest czynnikiem korzystnym dla rozprawy przedstawionej w formie zbioru publikacji, lecz jej nie dyskwalifikuje. W moim przekonaniu, przy takiej liczbie współautorów w połowie publikacji wchodzących w skład rozprawy, p. Wtulich powinien był przygotować doktorat w formie tradycyjnej. Jest to jednak pogląd subiektywny, gdyż od momentu wejścia w życie ustawy dopuszczającej składanie rozpraw doktorskich w formie zbioru publikacji jestem zajadłym przeciwnikiem tej praktyki. W efekcie wśród młodzieży doktoranckiej uchodzę za staroświeckiego ekscentryka.

Przegląd literatury został opracowany dosyć solidnie. Obejmuje opis zasad działania ogniw fotoelektrochemicznych oraz ogólną charakterystykę fotoanod. W dalszej części Autor koncentruje się na opisie dwutlenku tytanu jako materiału anodowego i przedstawia różne metody jego preparatyki, w tym procedurę pozwalającą na wytworzenie nanorurek. Istotną część przeglądu stanowi również krytyczna analiza domieszkowania dwutlenku tytanu niemetalami i metalami w celu zmniejszenia jego przerwy energetycznej, zmiany właściwości optycznych oraz związanego z nimi polepszenia właściwości foto- i fotoelektrokatalitycznych. W ostatniej części przeglądu Autor opisuje anody heterofazowe, w których na dwutlenek tytanu nanosi się odpowiedni kokatalizator wspomagający procesy foto- i fotoelektrokatalityczne.

Do przeglądu literatury mam kilka uwag polemicznych. Zauważyłem też błędy redakcyjne i językowe. Nie będę tutaj wymieniał tych szczegółowych uwag, gdyż mogłoby to utrudnić odbiór recenzji. Zamieściłem je w aneksie do recenzji, prosząc Doktoranta o ustosunkowanie się do nich podczas obrony pracy.

#### **Ocena artykułów wchodzących w skład rozprawy**

Artykuł pt. *“Hydrothermal modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes in water and alkali metal electrolytes (LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>) – direct evidence for photocatalytic activity enhancement”*, opublikowany w *Electrochimica Acta* 426, 140802 (2022), przedstawia systematyczne badania wpływu obróbki hydrotermalnej w czterech różnych mediach na właściwości fotoelektrokatalityczne dwutlenku tytanu. Atutem artykułu jest niezwykle szczegółowa charakterystyka dwutlenku tytanu zarówno przed procesem obróbki hydrotermalnej jak i po tym procesie. We wszystkich przypadkach otrzymaną odmianą polimorficzną był anataz. Autorzy stosując szereg komplementarnych technik badawczych określili wpływ tego procesu na szerokość przerwy energii wzbronionych badanego tlenku, wyznaczoną metodami optycznymi, oraz na jego właściwości elektrochemiczne, fotoelektrochemiczne i fotokatalityczne. W tym ostatnim przypadku zbadali fotokatalityczny rozkład błękitu metylenowego – jednego z najczęściej testowanych związków w procesach fotokatalitycznego rozkładu barwników. To solidny artykuł naukowy, zawierający wiele interesujących i dobrze udokumentowanych danych. Dyskusja wyników jest w kilku przypadkach dosyć niefrasobliwa, mam więc kilka uwag polemicznych, które zamieściłem w Aneksie.

Artykuł pt. *“Hydrothermal cobalt doping of titanium dioxide nanotubes towards photoanode activity enhancement”* *Materials*, 14, 1507 (2021) jest solidny i dosyć mi się



podoba, chociaż opublikowany został w nie lubianym przeze mnie czasopiśmie wydawanym przez nie lubianą przeze mnie oficynę wydawniczą. Doktorant pokazuje, że nawet niewielka domieszka kobaltu (0,1 % at.), wprowadzona w procesie hydrotermalnym, powoduje znaczący wzrost aktywności fotoelektrokatalitycznej nanorurek  $\text{TiO}_2$ . Przypisuje te zmiany zasadniczo dwóm czynnikom: (i) modyfikacji widma absorpcji związanej z obecnością domieszki oraz (ii) zmianie upakowania nanorurek, polegającej na przejściu z gęstego, *quasi*-heksagonalnego układu do upakowania mniej zwartej, zwiększającego powierzchnię nanorurek dostępną dla elektrolitu. Podobnie jak w badaniach opisanych w poprzednim artykule Mariusz Wtulich scharakteryzował otrzymane materiały anodowe metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii Ramana, potwierdzając, że domieszkowane kobaltem nanorurki są fazowo czyste i mają strukturę anatazu. Zbadał ich morfologię i skład chemiczny wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz spektroskopię dyspersji energii (EDS). Do ważnych z punktu widzenia fotoelektrokatalizy badań postaci chemicznej powierzchni nanorurek wykorzystał spektroskopię fotoelektronową (XPS). Zbadał również właściwości optyczne otrzymanego materiału oraz określił jego właściwości elektrochemiczne i fotoelektrokatalityczne stosując szereg komplementarnych technik badawczych: chronoamperometrię, woltometrię cykliczną, woltometrię liniowego skanowania, spektroskopię impedancyjną i in.

Jedną, drobną uwagę polemiczną dotyczącą tego ciekawego artykułu włączyłem do Aneksu.

Artykuł pt. *"Tailoring  $\text{TiO}_2$  nanotubes photoanodes with electrodeposited  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoOOH}$  cocatalysts for enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic oxygen evolution"* *Applied Surface Science* 714, 164376 (2025) opisuje preparatykę i badania dwufazowego materiału anodowego, w której fazę dominującą stanowiły nanorurki  $\text{TiO}_2$ , a fazę mniejszościową dwa typy kokatalizatorów: tlenek kobaltu (II, III) lub tlenowodorotlenek kobaltu (III).  $\text{CoOOH}$  okazał się szczególnie ciekawym kokatalizatorem, gdyż jego obecność znacząco poprawiała fotoelektroaktywność anody i obniżała potencjał początku reakcji wydzielania tlenu (OER). Ten nowy materiał kompozytowy okazał się również aktywny w reakcji fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego. Pewną słabością artykułu jest brak jednoznacznej identyfikacji fazy  $\text{CoOOH}$ . Nie jest ona widoczna w dyfraktogramach proszkowych, a przypisanie jej obecności jedynie na podstawie trudno zauważalnej zmiany kształtu linii widmowej modu  $E_g$  dwutlenku tytanu nie może być uznane za przekonujący argument. Ponadto kształt widma Ramana  $\text{CoOOH}$  osadzonego na platynie, bez udziału nanorurek  $\text{TiO}_2$ , może wskazywać, że badana próbka stanowi mieszaninę nie tylko różnych

faz, lecz nawet różnych związków chemicznych. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w wynikach badań XPS, które wskazują na współobecność Co(II) i Co(III), podczas gdy w CoOOH jedyną formą kobaltu powinien być Co(III).

Inne uwagi polemiczne dotyczące tego artykułu zamieściłem w Aneksie.

Artykuł pt. *“Exploring the role of carbon nitrides (melem, melon, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) in enhancing photoelectrocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for water electrooxidation” Applied Surface Science 685, 161994 (2025)* również opisuje kompozytowy materiał elektrodowy, w którym drugą obok nanorurek dwutlenku tytanu fazę stanowiły różne formy azotków węgla otrzymywane w wyniku kondensacji melaminy w temperaturach 400 – 500 °C. Związki te będąc półprzewodnikami typu p tworzyły heterozłącza z nanorurkami TiO<sub>2</sub> charakteryzującymi się przewodnictwem typu n. Heterozłącza te zostały szczegółowo zbadane komplementarnymi metodami elektrochemicznymi zarówno w ciemności jak i w obecności światła. Materiały te stanowią nową rodzinę kokatalizatorów reakcji foto- i fotoelektrokatalitycznych o ciekawych właściwościach, choćby ze względu na możliwości *post-preparatywnej* modyfikacji ich właściwości.

Mam kilka uwag do wyników analizy elementarnej i ich interpretacji. Zamieściłem je w Aneksie.

Analiza całości przedstawionych wyników prowadzi do stwierdzenia, że w swej części elektrochemicznej praca prezentuje wysoki poziom naukowy. Jej atutem jest również systematyczne stosowanie komplementarnych metod badawczych, co umożliwiło bardzo szczegółową charakterystykę otrzymanych materiałów. Liczne uwagi polemiczne zawarte w aneksie do recenzji wynikają z moich cech osobowościowych, nigdy bowiem nie napisałem recenzji, w której nie dręczyłbym doktorantów lub habilitantów szczegółowymi pytaniami.

Podsumowując, badania opisane w czterech artykułach, stanowiących zasadniczą część rozprawy doktorskiej, są spójne tematycznie i zawierają liczne elementy nowości naukowej. Stwierdzam więc, że rozprawa doktorska pana Mariusza Wtulicha pt. *„Modyfikacja nanorurek TiO<sub>2</sub> jako fotoanod o zwiększonej aktywności w reakcji wydzielania tlenu”* spełnia wymagania określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie go do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.



## Aneks

### Pytania i uwagi polemiczne dotyczące przeglądu literatury oraz artykułów stanowiących zasadniczą część rozprawy doktorskiej.

Przegląd literatury, uwagi polemiczne:

1. Na **str. 17** pisze Pan, że 55% promieniowania słonecznego pochodzi z obszaru widmowego bliskiej podczerwieni (NIR). Z kolei na **Rys. 6** przedstawionym na **str. 26** pokazuje Pan półprzewodnik o składzie  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  i przerwie energetycznej 1,5 eV, który *de facto* jest półprzewodnikiem stopowym  $(\text{Cu}_2\text{S})_{0,17}(\text{In}_2\text{S}_3)_{0,73}$ . Czy nie rozważał Pan zatem wykorzystania półprzewodników o małej przerwie energetycznej w foto- i fotoelektrokatalizie, w tym również w połączeniu z półprzewodnikiem o większej przerwie energetycznej, aby umożliwić wykorzystanie większej części widma słonecznego?
2. **Str. 25, Tabela 1.** Zastanawiają mnie bardzo szybkie spadki fotoprądów w czasie. Czy fotoanody o tak małe trwałości mogą mieć jakiegokolwiek zastosowanie praktyczne?
3. Na **str. 26** pisze Pan: „*Moreover, tantalum can be obtained in the form of layers*”. Nie jest jasne, o jaki związek chodzi: tlenek czy azotek tantalum? A może chodzi o tantal metaliczny, który następnie poddaje się utlenianiu?
4. Na **str. 32** pisze Pan: “*multiwalled TiO<sub>2</sub> nanotubes*”. TiO<sub>2</sub> nie ma struktury warstwowej, jak więc uzyskać wielościenne nanorurki dwutlenku tytanu?
5. Na **str. 39**, opisując obrazy mikroskopowe przedstawione na **Rys. 10** zamieszczonym na **str. 40**, pisze Pan: “*At the highest temperature (175 - 200 °C) SEM images still reveal intact nanotube arrays*”. To nie jest prawda, na **rys.10H** nie ma nawet śladu nanorurek.
6. **Str. 42.** Zestawione w **Tabeli 4** wartości fotoprądów charakteryzują się bardzo dużym zróżnicowaniem. Niezrozumiałe są dla mnie wartości współczynnika wzmocnienia  $J_{\text{doped}}/J_{\text{TiO}_2}$ . Czy w każdym przypadku stosowano inny niedomieszkowany dwutlenek tytanu?

Błędy redakcyjne w przeglądzie literatury

1. Pomyłki w numeracji **rys. 8, 9, 10 i 11**, powodujące niezgodność numerów rysunków w podpisach z ich numerami przywoływanymi w tekście.
2. **Str. 41.** Tytuł **Tabeli 3** niezgodny z podanymi danymi. Tabela ta nie dotyczy TiO<sub>2</sub> domieszkowanego metalami.

Błędy językowe w przeglądzie literatury

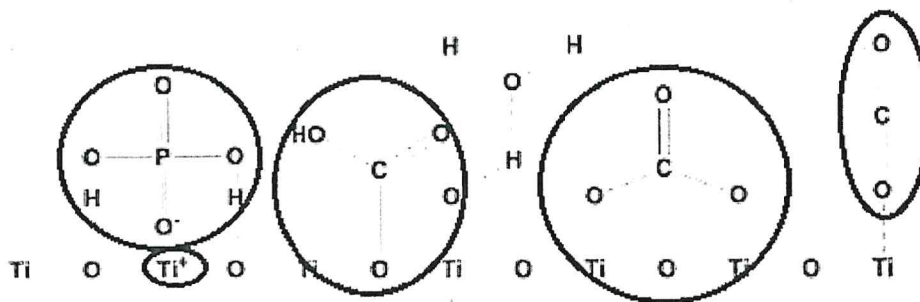
Doktorant nie musi pisać tak wyrafinowaną angielszczyzną jak Joseph Conrad w “*Heart of Darkness*”, jeden z najwybitniejszych stylistów literatury angielskiej. Jeśli jednak decyduje się na napisanie pracy w języku angielskim, powinien zapewnić choćby jej minimalny

poziom językowy. W przeglądzie literatury znalazłem zaskakująco dużo błędów semantycznych, składniowych, stylistycznych, logicznych i terminologicznych. Oto kilka spośród wielu przykładów niewłaściwego posługiwania się językiem angielskim:

1. **Str. 24.** *“In my PhD thesis changing a single factor increased the photocurrent by threefold.”*
2. **Str 28.** *“The CB band must be more negative than  $H^+/H_2$ .”*
3. **Str. 43.** *“Although the efficiency of water oxidation in the PEC system is much higher than already known modification methods, many of the reasons for this remain unclear.”* To zdanie zawiera szereg błędów stylistycznych i logiczno-semantycznych, co powoduje, że staje się trudno zrozumiałe.
4. **Str. 45.** *“There is also a heterojunction with the so called Z-scheme, due to charge transfer along the Z-shape”.*

Uwagi do artykułu *“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, 140802 (2022)

1. **Str. 4 Tabela 1.** Przedstawione w tej tabeli wyniki pomiarów obarczone są dużymi błędami. Dotyczy to szczególnie parametru  $S_t$ , gdzie w jednym przypadku błąd względny wynosi ok. 20% ( $S_t$  ( $cm^2$ ) =  $54,6 \pm 10,5$ ). Biorąc pod uwagę wielkość błędu, ja bym raczej zapisał:  $55 \pm 11$ , ale może nie mam racji.
2. **Str. 4, Tabela 2.** Wyniki analizy elementarnej otrzymane metodą EDX wskazują na stosunek O:Ti ok. 1,33, a nie 2,0 jak wynika ze stechiometrii dwutlenku tytanu. Jak wytłumaczyć ten ogromny niedomiar tlenu?
3. **Str.5. Na Rys. 3 C i D** widzę tlen z trzema wiązaniami kowalencyjnymi.
4. **Str. 5.** Cytuję: *“... calcination of the as-formed nanotubes removes the fluorine ions due to the evaporation of gases such as  $F_2$  and  $HF$ .”* Wydzielanie się cząsteczkowego fluoru w opisanych w artykule warunkach nie jest możliwe. Fluor w postaci  $F_2$  jest bardzo silnym utleniaczem i reakcja typu  $2F^- \rightarrow F_2 + 2e^-$  wymagałaby obecności jeszcze silniejszego niż  $F_2$  utleniacza.
5. **Str.6.** Cytuję: *“A model for the  $Ti2p$  analysis was proposed, taking into account the simultaneous occurrence of  $Ti^{4+}$  and  $Ti^{3+}$ .”*  $Ti^{3+}$  jest paramagnetyczny i jego obecność można bezpośrednio udowodnić metodą EPR. Prowadząc pomiary ilościowo, np. w podwójnej wnęce spektrometru z obecnością wzorca można precyzyjnie określić udział  $Ti^{3+}$  w całkowitej populacji jonów tytanu.
6. Poniżej skopiowałem część **Rys. 5** ze **str. 6**. Chciałbym podczas obrony porozmawiać z Doktorantem o postaci chemicznej zaadsorbowanych na powierzchni lub z nią związanych cząsteczek, zaznaczonych przeze mnie elipsami.



7. Str.8, równanie (2). Z równania tego wynika, że w wyniku reakcji grupy hydroksylowej na powierzchni dwutlenku tytanu i kationu metalu powstaje wiązanie kowalencyjne tlen-metal alkaliczny.

Uwaga do artykułu “*Hydrothermal cobalt doping of titanium dioxide nanotubes towards photoanode activity enhancement*” *Materials*, 14, 1507 (2021)”

1. Jest dla mnie oczywiste, że nawet bardzo mała zawartość domieszki kobaltu w nanorurkach (0,1 % at.) może zmienić ich właściwości elektronowe i w konsekwencji optyczne. Zastanawia mnie jednak w jaki sposób tak mała ilość domieszki wprowadzona w procesie *post*-preparatywnym mogła w znaczący sposób zmienić upakowanie nanorurek. Czy zmiany te były powtarzalne?

Uwagi do artykułu pt. “*Tailoring TiO<sub>2</sub> nanotubes photoanodes with electrodeposited Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoOOH cocatalysts for enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic oxygen evolution*” *Applied Surface Science* 714, 164376 (2025)”

1. Str. 9. Równania reakcji redoksowych (4), (6) i (8) napisane są w sposób dziwny. Notacja  $\text{HO}(\text{O})\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})\text{OH}$  sugeruje, że mamy do czynienia ze związkiem, w którym istnieje wiązanie Co-Co, a nie z dwiema cząsteczkami  $\text{Co}(\text{O})\text{OH}$ .
2. Str. 12. Cytuję dokładnie tekst: „*In general, holes can oxidize water to species such as:  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $^1\text{O}_2$  [119], [120]*”. Niewątpliwie w takich reakcjach utleniania można otrzymać rodnik hydroksylowy, nadtlenek wodoru i tlen singletowy, ale nie można otrzymać  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Ta forma chemiczna powstaje w wyniku jednoelektronowej redukcji tlenu molekularnego. Długo się głowiłem jak można ją otrzymać w wyniku utleniania wody, ale mój starczy umysł wciąż mi odpowiadał tytułem francuskiej piosenki Sachy Distela: „*C'est impossible*”.

Uwagi do artykułu pt “*Exploring the role of carbon nitrides (melem, melon, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) in enhancing photoelectrocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for water electrooxidation*” *Applied Surface Science* 685, 161994 (2025)”.

1. Szkoda, że Doktorant nie zbadał opracowanych przez siebie elektrod kompozytowych metodą spektroskopii Ramana. Widma zarówno czystych nanorurek  $\text{TiO}_2$  jak i ich kompozytów z azotkami węgla powinny wykazywać efekty rezonansowe i przy

odpowiednim dostosowaniu energii promieniowania wzbudzającego pozwolić na otrzymanie widm bardzo dobrej jakości.

2. **Str. 4.** Wyniki analizy elementarnej przedstawione w **Tabeli 1** nie są spójne ze schematami reakcji zobrazowanymi na **Rys. 5**. Gdyby Y400M w wyniku działania kwasu siarkowego przekształcał się w W400M w taki sposób jak zaznaczono w schemacie, to stosunek aC/N nie mógłby maleć, a H/C nie mógłby rosnać. Tymczasem po działaniu kwasu stosunek C/N zmalał z 0,63 do 0,61, a H/C wzrósł z 0,79 do 1,32. To samo dotyczy pozostałych czterech przypadków. Opierając się na wzroście zawartości wodoru należy przypuszczać, że po działaniu kwasu siarkowego otrzymane przez Doktoranta związki występują w formie protonowanej. Jest to dosyć oczywiste, bo mocne zasady, takie jak grupy aminowe, podlegają protonowaniu. Zagadką pozostaje jakie aniony kompensują ładunek dodatni czwartorzędowych kationów amoniowych powstałych w wyniku protonowania. Nie są to jony  $\text{HSO}_4^-$ , bo zawartość siarki w otrzymanym azotku węgla jest bardzo mała.

*Adam Praj*