



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Łódź, 19.03.2026

Prof. dr hab. inż. Marta Gmurek
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Wydział Chemii
Politechnika Łódzka
Ul. Żeromskiego 116
90-924 Łódź,

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Mujahid Ameen Khan

pt.: „Synteza nanocząstek metali do zastosowań katalitycznych i rolniczych”

"Synthesis of metallic nanoparticles for catalytic and agricultural applications"

Promotorzy: prof. dr hab. inż. Paweł Pohl,
dr hab. inż. Anna Dzimitrowicz, prof. uczelni

Dziedzina nauki: nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina nauki: nauki chemiczne

1. Ogólna charakterystyka i ocena formalna pracy

Przedłożona rozprawa doktorska mgr. Mujahid Ameen Khan podejmuje wysoce aktualny i istotny w skali globalnej problem naukowy: rozwój zrównoważonych, wydajnych i ekologicznych technologii do remediacji środowiska i ochrony rolnictwa. Rosnące w środowisku rozpowszechnienie trwałych środków przeciwdrobnoustrojowych i wielolekoopornych fitopatogenów stwarza poważne zagrożenie dla globalnego zdrowia i bezpieczeństwa żywnościowego. W odpowiedzi Kandydat proponuje wykorzystanie zimnej plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym (CAPP) oraz zielonej chemii jako ujednoliconej platformy do precyzyjnej syntezy funkcjonalnych nanomateriałów metalicznych (NM).

Rozprawa ma formę cyklu trzech powiązanych tematycznie, pierwszoautorskich publikacji naukowych. Te kluczowe prace zostały opublikowane w wysoce renomowanych, międzynarodowych czasopismach recenzowanych: dwa artykuły w *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (P1, P3) oraz jeden artykuł w *Environmental Research* (P2).

ul. Żeromskiego 114, 90-924 Łódź, budynek A34
tel. +48 42 631-31-17, w3i31@adm.p.lodz.pl
Adres do korespondencji:
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



Strukturalnie, praca składa się z 75 stron tekstu przewodnika po publikacjach, podzielonego na część teoretyczną (Część I) i część badawczą, które jest streszczeniem publikacji naukowych (Część II), a następnie z dołączonych publikacji i załączników (Część III). Całość ma 153 strony. Kandydat jasno definiuje cele badań, stawiając sześć konkretnych pytań badawczych i pięć hipotez badawczych. Przegląd literatury wyczerpująco obejmuje właściwości nanomateriałów, ograniczenia klasycznej syntezy oraz fizykę urządzeń CAPP (dc-APGD, DBD).

Choć rygor naukowy recenzowanych publikacji jest bezdyskusyjny, formalna ocena 75-stronicowego tekstu spajającego ujawnia kilka poważnych błędów redakcyjnych i strukturalnych:

- W sekcji „Osiągnięcia naukowe” Kandydat twierdzi, że w trakcie studiów doktoranckich opublikował łącznie 8 prac. Jednakże formalna „Lista publikacji” wyszczególnia tylko 6 prac (P1–P6). Tworzy to niepotrzebną i mylącą rozbieżność w jego formalnej dokumentacji.
- W głównym tekście występuje luka w numeracji rysunków. Kandydat opisuje system przepływowy dc-APGD i odwołuje się do Rysunku 7. Krótco po tym, przy wprowadzaniu stacjonarnego systemu DBD-CAPP, tekst od razu przeskakuje do odniesienia się do Rysunku 9. W żadnym miejscu głównego tekstu spajającego nie zaprezentowano ani nie odniesiono się do Rysunku 8, którego brak.
- Część opisowa/przewodnikowa jest obarczona błędem przesunięcia cytowań o jedną pozycję. Cytowania w tekście nie pasują do bibliografii. Ponadto występują tzw. cytowania fantomowe, takie jak powołanie się na nieistniejącą pozycję literaturową dla Rysunku 3, co wskazuje na niewłaściwy proces zarządzania bibliografią oraz poważny brak końcowej korekty redakcyjnej.
- Tekst przewodnika jest poważnie niezrównoważony. Tło teoretyczne obejmuje około 34 strony, podczas gdy faktyczne streszczenie oryginalnych badań eksperymentalnych Kandydata, jego wyników i zastosowań zajmuje zaledwie 15 stron. Z powodu tej nadmiernej zwięzłości w tekście głównym brakuje głębokiej, krytycznej oceny naukowej wykonanych badań. Podstawowe procedury eksperymentalne są zbyt skrócone, co zmusza czytelnika do polegania na dołączonych publikacjach w celu pełnego zrozumienia metodologii. Co więcej, ze względu na kumulatywny charakter rozprawy, sekcja eksperymentalna w tekście głównym (Sekcja 4.1) pozostaje niewystarczająco szczegółowa, pomijając kluczowe metody charakteryzacji (TEM, XPS, DLS) i kierując czytelnika do załączników w celu uzyskania niezbędnych informacji metodologicznych.
- W sekcji 4.4 (Istotne wnioski), Tabela 10 podsumowuje „podstawy niniejszej rozprawy doktorskiej”, wykorzystując dane z czterech prac, niewłaściwie włączając Publikację [P4], publikację, która nie wchodzi w skład rdzenia rozprawy doktorskiej.

Pomimo tych redakcyjnych niedociągnięć w streszczeniu, rygor naukowy, głębia metodologiczna i potwierdzona recenzjami wiarygodność trzech kluczowych publikacji pozostają bezdyskusyjne. Format rozprawy kumulatywnej (opartej na artykułach) często

przystąpiła indywidualny poziom naukowy doktoranta w tekście spajającym, ponieważ streszczenie służy jedynie podsumowaniu zbiorowych, recenzowanych wysiłków zespołu. Jednakże, dokładne zaangażowanie naukowe i wkład mgr. Mujahida Ameena Khana są wprost wyszczególnione w oświadczeniach o wkładzie autorskim (CRediT) dołączonych do każdej publikacji oraz w oświadczeniach współautorów na końcu manuskryptów.

Poziom naukowy Kandydata i jego aktywne zaangażowanie w społeczność akademicką potwierdza kilka udokumentowanych kamieni milowych podczas jego kształcenia doktorskiego. Był on aktywnym stypendystą i wykonawcą w dużym projekcie finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) dotyczącym katalitycznego uwodornienia związków nitroaromatycznych przy użyciu nanocząstek renu. Z sukcesem ukończył staż krajowy na Międzyuczelnianym Wydziale Biotechnologii (Uniwersytet Gdański), aby zdobyć praktyczne umiejętności w badaniach mikrobiologicznych, oraz roczny staż międzynarodowy w zespole badawczym Nano and Molecular Systems na Uniwersytecie w Oulu, w Finlandii. Jego wyniki naukowe zostały docenione prestiżowymi nagrodami, w tym Nagrodą Rektora za wybitne osiągnięcia naukowe oraz wyróżnieniem w ramach Stypendium Maxa Borna w dziedzinie nauk fizycznych i chemicznych

2. Ocena merytoryczna i oryginalność rozwiązania problemu naukowego

Główna wartość naukowa rozprawy polega na wybitnej zdolności do płynnego integrowania fizyki plazmy, nanotechnologii i zielonej chemii. Realizacja eksperymentalna we wszystkich trzech kluczowych pracach wykazuje wysoki poziom umiejętności eksperymentalnych oraz zaawansowanych zdolności analitycznych. Najważniejsze osiągnięcia w ocenie Recenzenta to:

➤ Optymalizacja ReNP poprzez dc-APGD (Publikacja P1)

Odchodząc od tradycyjnej syntezy metodą prób i błędów, Kandydat z powodzeniem zastosował rygorystyczne planowanie eksperymentów (DoE) i metodologię powierzchni odpowiedzi (RSM) opartą na planie Boxa-Behnkena. Poprzez systematyczną optymalizację parametrów, takich jak natężenie przepływu prekursora, stężenie Re(VII) i prąd wyładowania w przepływowym układzie dc-APGD, zaprojektował on stabilizowane fruktozą nanocząstki renu (ReNP) z precyzyjną kontrolą ich rozmiarów (5–15 nm) i stopni utlenienia. Zoptymalizowane, zsyntetyzowane metodą FLC-dc-APGD nanocząstki renu wykazały wyjątkową aktywność katalityczną, redukując 94,5% 4-nitrofenolu (4-NP) z pozorną stałą szybkości wynoszącą $0,269 \text{ min}^{-1}$.

➤ Jednoczesna synteza i degradacja (Publikacja P2)

Kandydat opracował wysoce innowacyjny „podwójny” mechanizm remediacji, wykorzystujący stacjonarny układ wyładowań z barierą dielektryczną (DBD). Badania dowiodły, że generowane przez CAPP reaktywne formy tlenu i azotu (RONS) mogą jednocześnie redukować jony Re(VII) do katalitycznie aktywnych ReNP, bezpośrednio atakując trwałe środki przeciwdrobnoustrojowe, takie jak chloramfenikol (ChRP) i

furazolidon (FRz). To synergistyczne, podwójne działanie pozwoliło osiągnąć do 99% usunięcia FRz, nawet w złożonych matrycach syntetycznych ścieków.

➤ Zielona synteza AgNP dla rolnictwa (Publikacja P3)

Rozszerzając zastosowania o zrównoważoną ochronę upraw, Kandydat wykorzystał w pełni zielone podejście chemiczne do syntezy nanocząstek srebra (AgNP). Systematycznie oceniając pięć codziennych metod parzenia kawy w środowisku wodnym, dowiódł, że metody Siphon (Syp) i Slow Dripping (SDrp) przy ultraniskim stężeniu 0,1% (v/v) dawały najbardziej stabilne, monodispersyjne AgNP (16,92–18,65 nm). Co kluczowe, ekspozycja tych AgNP na działanie CAPP po syntezie synergistycznie wzmocniła ich siłę antybakteryjną. Poddane działaniu CAPP AgNP skutecznie eliminowały wysoce odporne rolnicze fitopatogeny z rodzaju *Pseudomonas*, osiągając wartości minimalnego stężenia hamującego (MIC) na niskim poziomie 0,5–1,5 µg/mL.

Kandydat biegle posługiwał się wysoce zaawansowanym wachlarzem technik charakteryzacji, w tym HRTEM, SAED, XPS, DLS, HPLC i ICP-OES, interpretując złożone, wielowymiarowe dane (takie jak dla tlenków metali przejściowych o mieszanej wartościowości) z dużą dojrzałością naukową. Chociaż 75-stronicowe streszczenie jest słabo skonstruowane jako niezależna praca naukowa, formalna dokumentacja dowodzi, że Kandydat wykonał zdecydowaną większość fizycznej pracy laboratoryjnej, selekcji danych i przygotowania manuskryptów we wszystkich trzech złożonych badaniach. **Dlatego jest to wysoce rozczarowujące, że staranna realizacja i rygor metodologiczny kluczowych publikacji nie znajdują odzwierciedlenia w tekście spajającym, który cierpi na brak krytycznej głębi i staranności redakcyjnej.**

3. Uwagi krytyczne i pytania do obrony

Chociaż wyniki empiryczne są wysokiej jakości, pewne aspekty mechanistyczne i ograniczenia wymagają dalszej dyskusji. W związku z tym proszę Kandydata o odniesienie się do następujących pytań podczas publicznej obrony:

P1: W publikacji P1 porównał pan wydajność katalityczną nanocząstek renu (ReNP) zsyntetyzowanych w dwóch różnych trybach plazmy: z przepływającą anodą cieczową (FLA) i przepływającą katodą cieczową (FLC). Podstawową zasadą nanotechnologii jest to, że mniejsze nanocząstki mają wyższy stosunek powierzchni do objętości, co zazwyczaj czyni je lepszymi katalizatorami. Pana wyniki pokazują, że tryb FLA wytworzył znacznie mniejsze nanocząstki (~3,2 nm) w porównaniu do trybu FLC (~7,3 nm). Pomimo tego, że były ponad dwukrotnie większe, nanocząstki zsyntetyzowane metodą FLC były znacznie bardziej aktywne katalitycznie, redukując 4-nitrofenol w tempie ponad dwukrotnie szybszym w stosunku do mniejszych cząstek FLA (0,269 względem 0,107 min⁻¹). Jak wyjaśni pan ten paradoks? Jeśli to nie aktywność powierzchniowa związana z rozmiarem nanocząstek była siłą napędową procesu katalitycznego, to jaka właściwość chemiczna nanocząstek zsyntetyzowanych metodą FLC sprawiła, że wykazywały lepszą aktywność katalityczną? (P1)

P2: Stwierdza pan, że użył znacznego nadmiaru NaBH_4 do modelowania redukcji związków nitroaromatycznych przy użyciu kinetyki pseudopierwszego rzędu, co pozwoliło panu wyodrębnić pozorną stałą szybkości (k_{app}) z nachylenia $\ln(A_t/A_0)$ w funkcji czasu. Jednakże, własny tekst wyraźnie zaprzecza fizycznym założeniom reakcji pseudopierwszego rzędu. Obserwuje pan 'slight initial induction period', który słusznie przypisuje pan stabilizatorowi w postaci fruktozy opóźniającemu dyfuzję reagentów. Ponadto opisuje Pan 'time-dependent mechanism' dla związków takich jak 2,4-DNP, zauważając, że 'as the reaction progressed, the substrate could be prone to a delayed diffusion' przez warstwę fruktozy, co powoduje przełamanie szybkości reakcji na różne nachylenia. Prawdziwa reakcja pseudopierwszego rzędu wymaga, aby etapem determinującym szybkość była czysta kinetyka chemiczna ze stałą szybkością, a nie fizyczny transfer masy. Jeśli całkowita szybkość systemu jest silnie blokowana przez fizyczną dyfuzję cząsteczek przez warstwę fruktozy (i jeśli ta szybkość dyfuzji zmienia się w czasie), system nieuchronnie narusza podstawowe matematyczne założenia kinetyki pseudopierwszego rzędu. Dlatego, jak naukowo uzasadnia pan klasyfikowanie i nazywanie tych reakcji jako ściśle „pseudopierwszego rzędu”? Biorąc pod uwagę te poważne ograniczenia w transporcie masy, czy procesy te nie powinny być ocenione przy użyciu heterogenicznych modeli katalitycznych, takich jak model Langmuira-Hinshelwooda lub równania dyfuzji wewnątrzcząstkowej, zamiast próbować narzucić prostą linię kinetyczną pierwszego rzędu na dane ograniczone dyfuzją? (P1)

P3: Katalityczna dezaktywacja chloramfenikolu (ChRP) i furazolidonu (FRz) została z powodzeniem przetestowana w syntetycznych ściekach w celu naśladowania warunków rzeczywistych. Jednak obecność Re(VII) zwiększyła eliminację FRz w ściekach, ale nieznacznie zmniejszyła usuwanie ChRP w porównaniu z wodą dejonizowaną (DI). W jaki sposób obecność określonej naturalnej materii organicznej lub konkurujących jonów w rzeczywistych ściekach komunalnych mogłaby wpłynąć na stabilność i selektywność zaproponowanego układu katalitycznego? (P2)

P4: W swojej rozprawie podkreśla Pan „podwójny” mechanizm wykorzystujący układ DBD-CAPP, gdzie generowane w plazmie RONS (takie jak nadtlenek wodoru i jony azotanowe) są stosowane jednocześnie do syntezy nanocząstek renu i degradacji antybiotyków, takich jak furazolidon. Skoro wiemy, że zimna plazma i jej RONS są już zdolne do samodzielnej degradacji zanieczyszczeń organicznych, to jaka jest dokładna synergiczna rola nowo powstałych nanocząstek renu? Innymi słowy, w jaki sposób RONS i nanocząstki renu działają razem na poziomie chemicznym, aby osiągnąć 99% usunięcia furazolidonu, czego nie można było osiągnąć stosując jedynie plazmę? (P2)

P5: W badaniach dotyczących zielonej syntezy AgNP zaobserwowano, że obróbka CAPP po syntezie spowodowała znaczną agregację (wzrost średnicy hydrodynamicznej), prawdopodobnie z powodu degradacji organicznych stabilizatorów z kawy. Paradoksalnie obróbka ta wzmocniła skuteczność antybakteryjną (obniżając wartości MIC/MBC) przeciwko gatunkom *Pseudomonas*. Jaki jest dokładny mechanizm

fizykochemiczny lub biologiczny napędzający tę zwiększoną toksyczność pomimo silnej agregacji nanocząstek? (P3)

P6: Kandydat osiągnął doskonale wyniki z wykorzystaniem układów przepływowych dc-APGD w skali laboratoryjnej (mL/h). Biorąc pod uwagę rozdział „Perspektywy na przyszłość”, jakie konkretne wyzwania inżynierskie muszą zostać przezwyciężone i jakie modyfikacje reaktora byłyby konieczne, aby przeskalować tę technologię do poziomu przemysłowego (L/h) przy zachowaniu precyzyjnej kontroli nad stopniami utlenienia renu?

P7: Chciałabym poprosić Doktoranta o odniesienie się również do uwag formalnych podniesionych w recenzji.

Powyższe uwagi mają na celu pobudzenie rzeczowej obrony akademickiej i nie umniejszają wybitnej wartości poznawczej i aplikacyjnej przedstawionych badań.

4. Wniosek końcowy

Główne publikacje rozprawy doktorskiej mgr. Mujahida Ameena Khana stanowią oryginalne, wysoce innowacyjne i kompleksowe rozwiązanie złożonych problemów naukowych dotyczących remediacji środowiska i ochrony rolnictwa. Kandydat wykazał się głęboką wiedzą teoretyczną w dyscyplinie nauk chemicznych, w szczególności łącząc inżynierię plazmy, nanokatalizę i zieloną chemię.

Stwierdzam, że przedłożona rozprawa **spełnia wszystkie wymogi ustawowe określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce** (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668 z późn. zm.). W związku z tym **pozytywnie opiniuje i formalnie wnioskuję o dopuszczenie mgr. Mujahid Ameen Khan do publicznej obrony i kolejnych etapów procedury nadawania stopnia doktora** w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Marta Gmurek