



Dr hab. Dagmara Stefańska, prof. INTiBS PAN
Oddział Spektroskopii Optycznej
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu
D.Stefanska@intibs.pl

Wrocław 27.03.2026

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Mujahid Ameen Khan

pt. *“Synthesis of metallic nanoparticles for catalytic and agricultural applications”*

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem promotora prof. dr. hab. inż. Pawła Pohla oraz promotora pomocniczego dr hab. Anny Dzimitrowicz, prof. PWr. Rozprawa napisana jest w języku angielskim, w formie spójnego tematycznie cyklu trzech artykułów naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach o wysokim współczynniku wpływu tj. dwie prace w *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (IF: 5.4) oraz jedna w *Environmental Research* (IF: 7.7). Przytoczone publikacje są wieloautorskie, jednak Doktorant we wszystkich pracach jest pierwszym autorem.

Podjęta przez Doktoranta tematyka badawcza dotyczy opracowania zaawansowanych nanomateriałów (NM) z wykorzystaniem zimnej plazmy generowanej pod ciśnieniem atmosferycznym (CAPP) oraz metod zielonej syntezy, z przeznaczeniem do zastosowań katalitycznych i przeciwdrobnoustrojowych. Badania koncentrują się na kontrolowanym wytwarzaniu nanocząstek renu (ReNP) i srebra (AgNP) poprzez wykorzystanie reaktywnych form tlenu i azotu generowanych w układach plazmowych. Optymalizacja parametrów plazmy pozwoliła na precyzyjne sterowanie właściwościami nanocząstek, takimi jak rozmiar, morfologia oraz stopień utlenienia, bez użycia toksycznych reagentów. Otrzymane materiały badano pod kątem ich zdolności do katalitycznej degradacji zanieczyszczeń środowiskowych,

w tym związków nitroaromatycznych i antybiotyków, a także aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec fitopatogenicznych bakterii z rodzaju *Pseudomonas*. Praca łączy zagadnienia chemii plazmy, nanotechnologii i zielonej chemii, proponując skalowalne i przyjazne środowisku rozwiązania do jego oczyszczania oraz ochrony roślin. Ze względu na duże znaczenie technologiczne oraz ogromny potencjał aplikacyjny uważam, że podjęcie wyżej wymienionego problemu badawczego jest w pełni uzasadnione.

Rozprawa liczy 153 strony i ma klasyczny układ. Zawiera w kolejności: wykaz skrótów, listę publikacji naukowych, streszczenie w języku angielskim i polskim, wykaz osiągnięć naukowych Doktoranta, wstęp teoretyczny, hipotezy badawcze, skrótowy opis wyników opublikowanych w pracach P1-P3, podsumowanie, dalsze plany badawcze, wykaz pozycji literaturowych oraz kopie publikacji. Niestety, sposób przygotowania rozprawy doktorskiej odbiega od zwyczajowych standardów przyjętych dla tego typu prac. Dysertacja zawiera wiele błędów edytorskich, np. brak numeracji stron, który bardzo utrudnia czytanie; zła numeracja rysunków (brakuje Rysunku 8); zawiera odniesienia do podrozdziałów, które nie istnieją (w Rozdziale 2.3 znajduje się informacja, że szczegóły dotyczące NM będą szerzej omówione w rozdziale 1.3.1-1.3.3. Domyślam się, że powinno być 2.3.1-2.3.2). Rozprawa zawiera 171 pozycji literaturowych, co sugeruje, że Doktorant jest dobrze zaznajomiony z tematyką badań i najnowszymi trendami publikowanymi w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jednak bardzo wiele odniesień posiada złą numerację, np. Rysunek 1 posiada odniesienie do Ref. [171], a w kolejności powinna to być Ref. nr [14]. W rzeczywistości cytowany rysunek znajduje się w publikacji cytowanej w pozycji [170]. Referencja oznaczona jako [18] w rzeczywistości jest pozycją [19]; zamiast Ref. [30 i 31] powinny być w kolejności [29 i 30]; omawiając dane z Rysunku 3, cytowana jest Ref. [58], natomiast w podpisie rysunku widnieje pozycja [172], podczas gdy cały zbiór referencji zawiera 171 pozycji. Nie zgadzają się również odwołania do publikacji cytowanych w podrozdziałach 2.5.2 i 2.5.3, jak również odwołania w dalszych częściach pracy, których pozwolę sobie już nie wyszczególniać. Najbardziej jednak zaskakuje to, że wnioski zawierające Tabelę 10 odnoszą się również do układu ReOx NPs, który przypisano do publikacji P4. Publikacja ta nie została jednak uwzględniona w przedstawionym cyklu, który obejmuje trzy artykuły naukowe. Może to wskazywać na zmiany w zakresie materiału stanowiącego podstawę dysertacji, które nie zostały odpowiednio odzwierciedlone w treści pracy. Wymienione nieścisłości sugerują, że rozprawa wymaga dopracowania pod względem spójności i staranności redakcyjnej.

Niemniej jednak należy zaznaczyć, że cel pracy, w tym pytania i hipotezy badawcze, został zdefiniowany w sposób bardzo precyzyjny i szczegółowy. Opis wyników jest bardzo zwięzły, co zapewne wynika z faktu, że dysertacja opiera się na cyklu artykułów naukowych. W związku z tym swoją ocenę opieram głównie na podstawie tego cyklu. Doktorant w sposób rzetelny zaplanował i zrealizował badania, co znalazło odzwierciedlenie w poszczególnych artykułach:

- **publikacja P1 (*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (IF: 5.4))**: Doktorant skupił się na optymalizacji syntezy nanocząstek renu (ReNPs) stabilizowanych fruktozą z wykorzystaniem zimnej plazmy atmosferycznej (dc-APGD) z płynną katodą oraz anodą (FLC i FLA). Otrzymane nanocząstki scharakteryzowano za pomocą takich metod badawczych jak HRTEM, DLS, XPS i ICP-OES. Zoptymalizowane ReNPs wykazały wysoką aktywność katalityczną w redukcji nitroaromatycznych zanieczyszczeń, osiągając do ~95% konwersji 4-nitrofenolu oraz do ~90% dla innych związków (NB, 2,4-DNP, 2,4,6-TNP, 4-NA), przy zróżnicowanych stałych szybkości reakcji. Udowodniono, że mniejsze, dobrze zdyspergowane nanostruktury zawierające zredukowane formy tlenków renu charakteryzują się najwyższą efektywnością katalityczną. Otrzymane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania ReNPs do oczyszczania wód z zanieczyszczeń organicznych opartych na związkach nitroaromatycznych.

- **publikacja P2 (*Environmental Research* (IF: 7.7))**: W kolejnej publikacji Doktorant kontynuował badania nad nanocząsteczkami Re, lecz do syntezy użył zimnej plazmy generowanej pod ciśnieniem atmosferycznym z wyładowaniem barierowym (DBD-CAPP). Badania skoncentrowane były na wykorzystaniu tego procesu do dezaktywacji leków na bazie azotu, takich jak furazolidon (FRz) i chloramfenikol (ChRP). Zastosowanie systemu DBD-CAPP doprowadziło do rozkładu FRz i ChRP oraz jednoczesnej syntezy ReNPs, co dodatkowo przyczyniło się do redukcji grup $-NO_2$ zawartych w środkach przeciwbakteryjnych. Stwierdzono, że reaktywne formy tlenu (ROS) i reaktywne formy azotu (RNS), wytworzone w cieczy poddanej działaniu DBD-CAPP odgrywały w tym procesie podwójną rolę. Z jednej strony ROS i RNS prowadziły do bezpośredniej degradacji FRz i ChRP, a z drugiej strony umożliwiały wytwarzanie nanocząstek Re (ReNPs). Stosując technikę XPS Doktorant jednoznacznie potwierdził, że wytworzone w ten sposób ReNPs składały się z katalitycznie aktywnych form Re^{+4} , Re^{+6} i Re^{+7} , co pozwoliło na redukcję grup $-NO_2$ obecnych w cząsteczkach leków i produktach ich degradacji. Zastosowana przez Doktoranta strategia

dezaktywacji doprowadziła do niemal całkowitej eliminacji leków już po 5 minutach procesu, co potwierdzają widma absorpcyjne UV-Vis.

- publikacja P3 (*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (IF: 5.4)): W ostatniej publikacji Doktorant przeprowadził syntezę nanocząstek srebra (AgNPs) z wykorzystaniem ekstraktów z kawy przygotowanych różnymi metodami parzenia oraz ocenę ich właściwości przeciwdrobnoustrojowych wobec fitopatogenów z rodzaju *Pseudomonas*. Wykazał, że optymalne warunki syntezy uzyskuje się przy stężeniu 0,1% (v/v), szczególnie dla parzenia w syfonie i metody dripp, prowadzących do powstania stabilnych, monodispersyjnych nanocząstek o rozmiarach 17–19 nm. Zastosowane techniki (UV-Vis, DLS, TEM, EDX, ICP-OES) potwierdziły, że związki bioaktywne obecne w kawie skutecznie pełnią funkcję czynników redukujących i stabilizujących, umożliwiając wydajną syntezę AgNPs bez użycia rozpuszczalników organicznych. Otrzymane AgNPs wykazały wysoką aktywność bakteriobójczą wobec istotnych patogenów roślinnych, osiągając niskie minimalne wartości hamujące MIC (0,5–4,5 µg/mL) i bakteriobójcze MBC (1–5 µg/mL), przy najwyższej wrażliwości *P. amygdali* *pv. morsprunorum*. Dodatkowa obróbka zimną plazmą (CAPP) zwiększała skuteczność przeciwdrobnoustrojową dzięki synergii nanocząstek z reaktywnymi formami tlenu i azotu (RONS). Opracowana metoda stanowi szybkie, ekologiczne i efektywne podejście do syntezy nanomateriałów o potencjalnym zastosowaniu w ochronie roślin i zwalczaniu chorób bakteryjnych w rolnictwie.

Pomimo otrzymania bardzo obiecujących wyników badań, w recenzowanej pracy jest kilka niejasności. Mam nadzieję, że Doktorant odniesie się do poniższych pytań i uwag podczas obrony:

- Artykuły naukowe stanowiące podstawę rozprawy są pracami wieloautorskimi, jednak z dołączonych oświadczeń współautorów nie wynika jednoznacznie, jaki był udział Doktoranta w ich przygotowaniu. W toku badań wykorzystano liczne techniki badawcze, takie jak HR-TEM, EDX, XPS, ICP-OES, widma emisji i absorpcji oraz chromatografia HPLC. W części eksperymentalnej brakuje jednak opisu zastosowanej metodologii. Proszę o sprecyzowanie, które syntezy oraz eksperymenty zostały samodzielnie wykonane przez Pana Mujahida.
- Jak już wspomniałam, cele i hipotezy badawcze zostały sformułowane w sposób bardzo staranny. Wnioski nie zawierają jednak bezpośredniego odniesienia do postawionych hipotez. Proszę o ich jednoznaczne podsumowanie, tj. wskazanie,

które z nich zostały osiągnięte, a które nie znalazły potwierdzenia w wynikach badań.

- W Rozdziale 2.3.2 stwierdzono, że „Further, the matrix properties such as adsorbates, solvents, and substrates also play a role in shifting the λ_{\max} of LSPR absorption band.”. W kolejnym zdaniu jako przykład omówiono jednak wyłącznie wpływ wielkości ziarna na przesunięcie pasma, bez odniesienia do roli rozpuszczalników czy substratów. W tym samym rozdziale użyto sformułowania „photoluminescence emission” – unikałabym takiego połączenia słownego, ponieważ termin „fotoluminescencja” sam w sobie oznacza emisję promieniowania.
- P1, Rys. 6 przedstawia widma emisji, lecz brakuje informacji o długości fali wzbudzającej.
- P1, Rys. S5 przedstawia dezaktywację 4-NP z użyciem ReNPs, monitorowaną przez spadek intensywności absorpcji pasma przy 400 nm. Zastanawia mnie, dlaczego intensywność pasma przy 300 nm pozostaje niezmienną. Ponadto, widma absorpcji na Rys. S5, S8, S9 są słabo widoczne, brakuje legendy i nie jest jasne, co oznaczają linie o różnych kolorach.
- Z czego wynika odmienny kształt pasm absorpcyjnych w procesie dezaktywacji 2,4, DNP, 2,4,6 TNP oraz NB w zależności od stosowanej metody (FLC-dc-APGD lub FLA-dc-APGD) w P1, Rys. S8 i S9?
- W publikacji P1 znajdują się również Rys. S10 oraz S11, jednak nie odniesiono się do nich w treści artykułu. Legenda zawiera wartości od 1 do 15 oraz litery A–C, lecz nie wskazano, czego one dotyczą.
- Pasma na widmie EDX przy około 0,5 keV przypisano do Re (P2, Rys. S2a) – na jakiej podstawie? Skąd wynikają różnice w położeniu pasm Re między Rys. S2a, a Rys. S2b? Skala na rysunkach uniemożliwia precyzyjny odczyt wartości liczbowych.
- Przeprowadzono szczegółową analizę położenia pasma absorpcji LSPR nanocząstek srebra oraz wartości FWHM w zależności od metody parzenia kawy. Jednak pasma absorpcyjne nie są dobrze ustrukturyzowane, a ich kształt nakłada się na krawędź absorpcji (P3, Rys. 3). Na potrzeby takiej szczegółowej analizy należy przygotować widma w skali energetycznej (np. cm^{-1}), przeprowadzić dekonwolucję lub odjęcie tła i dopiero wtedy można wyznaczyć wartości FWHM. Brak widm pomocniczych w SI uniemożliwia weryfikację poprawności przeprowadzonej

analizy. Co więcej, należy unikać podawania wartości FWHM w nanometrach. Preferowane są jednostki cm^{-1} lub eV.

- Badania wykazały, że na właściwości otrzymanych AgNPs, w tym na ich wielkość, kształt, wartość ξ oraz stabilność, istotny wpływ ma metoda parzenia kawy, a tym samym skład chemiczny naparu. Czy podjęto próbę identyfikacji składu chemicznego przygotowanych naparów?

Podsumowując, uważam, że temat rozprawy jest bardzo interesujący. Dotyka bardzo aktualnej tematyki badawczej z pogranicza badań podstawowych i aplikacyjnych o dużym znaczeniu społeczno-gospodarczym. Rozpatrywana dysertacja prezentuje spójny tematycznie cykl trzech artykułów naukowych, które opublikowane zostały w bardzo dobrych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Publikacje te zawierają nowatorskie i ciekawe rezultaty eksperymentów oraz analizę uzyskanych danych. Stwierdzam, iż rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024.1571 tj. z dnia 2024.10.24) i wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr Mujahid Ameen Khan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dagmara
Stefańska

Elektronicznie
podpisany przez
Dagmara Stefańska
Data: 2026.03.27
23:33:38 +08'00'