

Warszawa, 19.12.2024

Recenzja osiągnięć dr. Rafaela de Lima Oliveira przedłożonych w postępowaniu o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne

Rada Naukowa Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk (INTiBS PAN) powołała mnie Uchwałą nr 33/2024 z dnia 18.10.2024 r. w skład komisji habilitacyjnej w postępowaniu habilitacyjnym dr. Rafaela de Lima Oliveira (dalej określany też jako habilitant lub kandydat). Postępowanie zostało wszczęte na wniosek dr. Oliveira z dnia 30.04.2024 r., w którym habilitant wskazał osiągnięcie naukowe będące podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego pt. *Projektowanie funkcjonalnych materiałów węglowych do zastosowań związanych z katalizą i oczyszczaniem wody*. Zgodnie z art. 221 ust. 8 ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20.07.2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668; dalej: Ustawa) przedmiotem niniejszej recenzji będzie ocena czy osiągnięcia naukowe osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego odpowiadają wymaganiom określonym w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy. Ocena zostanie dokonana w oparciu o wniosek (wraz z załącznikami) przedstawiony przez habilitanta.

Informacje wstępne dotyczące habilitanta

Dr Rafael de Lima Oliveira jest pracownikiem naukowym (adiunkt) INTiBS PAN od 2021 r. Tytuł zawodowy licencjata uzyskał w 2007 r. na Uniwersytecie Federalnym w Ceara, Fortaleza, Brazylia a tytuł zawodowy magistra inżyniera otrzymał w 2009 r. na Uniwersytecie w São Paulo. Jego praca magisterska zatytułowana była *Nanokatalizatory złota: otrzymywanie, charakteryzacja i wydajność katalityczna* a promotorem był Prof. Dr. Liane M. Rossi. Zgodnie z przedstawionym CV kandydat po studiach pracował krótko jako nauczyciel w szkole średniej. Stopień naukowy doktora uzyskał 3 czerwca 2015 r. na Uniwersytecie w Utrechcie, Holandia, na podstawie rozprawy *Nanoreaktory w katalizie*. Funkcję promotorów pełnili prof. dr Krijn de Jong i prof. dr Petra de Jongh. Po doktoracie Dr Oliveira powrócił do Brazyli na Uniwersytet Campinas gdzie w

latach 2015-2017 realizował grant Fundacji Badawczej São Paulo (FAPESP) nr 15/07773-0 pt. *Opracowanie katalizatorów na bazie tlenku grafenu w celu opracowania prekursorów farmaceutycznych*. W latach 2018-2020 habilitant był beneficjentem stypendium CAPES-Humboldt nr 88881.1360923/2017-01, dzięki któremu mógł zrealizować na Uniwersytecie Technicznym w Berlinie, Niemcy, w zespole prof. Arne Thomas, projekt pt. *Opracowanie nowych nanokatalizatorów na bazie kobaltu do reakcji uwodornienia*. Następnie kandydat został laureatem stypendium im. S. Ulama przyznawanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w Polsce (numer projektu PPN/ULM/2019/1/00048). Celem projektu było wprowadzenie TiO_2 i ZnO do węgla porowatego z domieszkami oraz zastosowanie powstałych materiałów w fotokatalizie. Realizację stypendium rozpoczął w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie w zespole prof. Juana Carlosa Colmenaresa Quintero by w 2021 roku przenieść się do INTiBS PAN. Warto zaznaczyć, że w latach 2023-2024 dr Oliveira pracował jako profesor wizytujący na Wydziale Chemii Uniwersytetu Federalnego w Pernambuco w Brazylii gdzie zajmował się *syntezą i charakterystyką mezoporowatych katalizatorów metalicznych na bazie węgla do zastosowań w zrównoważonej energetyce*.

Aktywność naukowa, dydaktyczna i organizacyjna

Zgodnie z wnioskiem, dr Oliveira jest współautorem 20 publikacji cytowanych ponad 600 razy (indeks Hirscha 12). Wydaje się jednak, że faktyczna liczba publikacji na moment złożenia wniosku wynosi 21, gdyż we wniosku wskazano 8 prac wchodzących w cykl habilitacyjny, 7 innych prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora oraz 6 publikacji, które ukazały się przed uzyskaniem stopnia doktora. Wszystkie prace ukazały się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w tym o uznanej renomie tj. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* czy *RSC Catalysis Science & Technology*. Kandydat wykazał w swoim dorobku również dwie monografie opublikowane w 2009 i 2015 roku, które sądząc po tytułach i latach wydania dotyczą odpowiednio jego rozprawy magisterskiej i doktorskiej.

Habilitant prezentował wyniki swoich badań na konferencjach o zasięgu międzynarodowym, w tym po uzyskaniu stopnia doktora na kongresach takich jak 25th North America Catalysis Society Meeting (2017) czy podczas 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (2019). We wniosku nie

znalazłem informacji o rodzaju kontrybucji (wystąpienie ustne/poster) czy udziale kandydata w konferencjach po 2019 r. (poza wystąpieniem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Federalnego w Pernambuco w 2023 r.). Co prawda w sekcji „Prezentacja osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych oraz osiągnięć w popularyzacji nauki” kandydat wspomina o innych konferencjach, np. Annual Meeting of German Catalysts, jednak bez szczegółów (brak rodzaju wystąpienia czy daty konferencji). Dodatkowo nie zostały one wymienione pośród „najważniejszych prezentacji po uzyskaniu stopnia doktora” w wykazie osiągnięć naukowych.

Dr Rafael de Lima Oliveira zrealizował trzy projekty badawcze – (i) grant FAPESP nr 15/07773-0 na lata 2015-2017, (ii) stypendium CAPES-Humboldt nr 88881.1360923/2017-01 na lata 2018-2020 oraz (iii) stypendium NAWA im. Ulama nr PPN/ULM/2019/1/00048 przyznane na lata 2020-2021. W zestawieniu swoich osiągnięć wskazał, że jest aktualnie beneficjentem grantu Prorektora ds. Badań i Studiów Podyplomowych Uniwersytetu Federalnego w Pernambuco jako profesor wizytujący. Habilitant przedstawił projekt FAPESP *Synteza nowych nanoadsorbentów, ich charakterystyka i zastosowanie w adsorpcji zanieczyszczeń w wodzie* w dwóch sekcjach – „projekty w toku” oraz „zrealizowane projekty” co jest dla mnie niezrozumiałe. W dokumentacji nie znajduję również numeru w/w projektu. Dodatkowo w wersji anglojęzycznej wniosku przy tym projekcie jest dopisek „under collaboration”, który nie został przetłumaczony na język polski.

Kandydat wykazuje się dużą mobilnością naukową co należy docenić. Swoje badania prowadził w ośrodkach w Brazylii (Uniwersytet Campinas, Uniwersytet Federalny w Pernambuco), Niemczech (Uniwersytet Techniczny w Berlinie) oraz w Polsce w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Aktualnie swoje badania prowadzi w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

We wniosku habilitant napisał, że wypromował dziewięciu studentów studiów magisterskich i licencjackich w czterech instytucjach, w których pracował. Szkoda, że nie przytoczył więcej szczegółów, gdyż dwie spośród wspomnianych instytucji naukowych to instytuty PAN, które nie prowadzą studiów I i II stopnia. Recenzent może się tylko domyślać, że chodzi o opiekę nad studentami afiliowanymi przy innych jednostkach. Inne informacje dot. dydaktyki są również bardzo skąpe i wskazują, że habilitant prowadził „kurs związany z nanomateriałami w różnych

instytucjach” oraz że był w 2010 r. „nauczycielem w szkole średniej.” Na uwagę zasługuje aktywność recenzencka dla bardzo dobrych czasopism, w tym *RSC Chemical Communications* czy *ACS Applied Materials & Interfaces*.

Osiągnięcie naukowe

Dr Rafael de Lima Oliveira zatytułował swoje osiągnięcie naukowe *Projektowanie funkcjonalnych materiałów węglowych do zastosowań związanych z katalizą i oczyszczaniem wody*. Zostało one opisane w cyklu ośmiu prac oznaczonych w autoreferacie jako P1-P8. Każde z czasopism, w których prace te opublikowano jest ujęte w aktualnym wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b Ustawy, tj. w Komunikacie Ministra Nauki z dnia 5 stycznia 2024 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

Z recenzenckiego obowiązku odnotować muszę błąd w angielskim tytule osiągnięcia, w którym brakuje przyimka „of” lub czasownik „design” powinien być zastąpiony „designing” (błąd ten powtarza się w treści załączników do wniosku): *Design Functional Carbonaceous Materials For Catalysis and Water Purification Application*.

Każda z prac **P1-P8** jest pracą zbiorową. Art. 219 ust. 2 Ustawy dopuszcza taką sytuację, jeśli opracowanie wydzielonego zagadnienia jest indywidualnym wkładem osoby ubiegającej się o stopień doktora habilitowanego. Zgodnie z przedstawionymi oświadczeniami oraz treścią autoreferatu, nie mam wątpliwości, że habilitant w pracach **P1-P8** zaprojektował i zsyntezował różne funkcjonalne materiały węglowe. W części prac (**P1-P6**) zaplanował i przeprowadził również testy katalityczne. Dla prac **P1-P5** kandydat oświadczył, że „wykonał wszystkie eksperymenty” – może to być prawdą wyłącznie, jeśli jako „eksperymenty” zdefiniujemy syntezę materiału i jego testy katalityczne. Zwrócić należy jednak uwagę, że współautorami prac są osoby wykonujące analizy zsyntezowanego materiału różnymi, często wysublimowanymi technikami i nakład oraz stopień skomplikowania ich pracy pozwolił im znaleźć się na liście współautorów tych prac. Myślę, że habilitant jest świadomy, że taki wkład powinien być również uwzględniony jako „eksperyment” szczególnie, że dla pracy **P6** oświadczenie habilitanta wskazuje wprost, że wykonał większość eksperymentów (nie wszystkie).

W pracach **P1-P6** oraz **P8** dr Oliveira pełni rolę (współ)autora korespondencyjnego co wskazuje na jego wiodącą rolę w powstawaniu tych prac. W tych pracach habilitant oświadczył również, że był autorem hipotez badawczych co znajduje potwierdzenie w przedstawionych oświadczeniach i jest istotne w kontekście potwierdzenia samodzielności naukowej. W pracy **P7** skupiono się na właściwościach sorpcyjnych materiału przygotowanego przez habilitanta w kontekście oczyszczania wody z zanieczyszczeń farmaceutycznych i jego rola w sposób naturalny była ograniczona (choć dobrze wydzielona).

Zwracam uwagę, że oświadczenie habilitanta do pracy **P7** jest spójne z wkładem opisanym w sekcji „CRediT authorship contribution statement” manuskryptu jednak odbiega od oświadczenia autora korespondencyjnego tej pracy Prof. Melissy Gurgel Adeodato Vieira, która wskazała na szerszy wkład dra Oliveira, w tym na fakt, że był odpowiedzialny za sformułowanie hipotezy badawczej. W mojej ocenie pewna nieścisłość pojawia się również w przypadku pracy **P5**, gdzie habilitant i prof. Juan Carlos Colmenares oświadczyli, że są autorami korespondencyjnymi tego manuskryptu podczas gdy stan faktyczny jest taki, że autorem korespondencyjnym jest wyłącznie habilitant. W przypadku prac **P2** i **P3**, w których dr Oliveira jest autorem korespondencyjnym, nie znalazłem informacji o wkładach poszczególnych współautorów podczas gdy dla innych prac takie informacje znajdują się w oświadczeniach współautorów korespondencyjnych (**P1**, **P4-P7**) lub w sekcji CRediT manuskryptu (**P8**).

W celu oceny osiągnięcia naukowego opisanego jako cykl prac pozwolę sobie krótko podsumować najważniejsze wyniki uzyskane w każdej z prac **P1-P8**.

Publikacja **P1** dotyczy syntezy i charakterystyki nowych katalizatorów na bazie nanocząstek palladu osadzonych na tlenku grafenu sfunkcjonalizowanym organosilami z grupami tiolowymi i aminowymi (Pd/GO-SH i Pd/GO-NH₂) katalizujących reakcje sprzęgania Suzukiego i Hecka. Autorzy wykazali, że funkcjonalizacja GO obniża nieznacznie aktywność katalityczną układu w stosunku do Pd/GO jednak znacząco zwiększa stabilność katalizatora, który może być poddawany recyklingowi nawet pięciokrotnie bez znaczącej utraty aktywności.

W pracy **P2** autorzy ponownie użyli nanocząstek Pd w reakcji Suzukiego oraz w reakcjach uwodornienia. Zostały one jednak osadzone na innym nośniku złożonym z mezoporowatej

krzemionki (MCF) oraz materiału węglowego. Ten ostatni przygotowywany był w formie czystej lub dotowanej atomami azotu. Źródłem węgla w syntezie był alkohol furfurylowy a azotu odpowiednia ciecz jonowa, cyjanamid lub N-acetyloglicyna. Wykazano, że pokrycie MCF materiałem węglowym znacznie poprawia stabilność katalizatora. Obecność centrów azotowych zwiększała też aktywność katalizatora w reakcjach uwodornienia.

Praca **P3** jest w mojej ocenie kluczowa w cyklu habilitacyjnym gdyż pokazuje ogólną metodę syntezy mezo- i makroporowatych materiałów węglowych dotowanych azotem oraz możliwość wprowadzania nanocząstek kobaltu w pory tak uzyskanego materiału. Kluczem było tu użycie cząstek SiO_2 o kontrolowanej wielkości jako wzorzec (templat) dla odpowiednio dobranego prekursora węglowego – sacharozy – oraz azotowego – cyjanamidu czy 4-nitrobenzonitrylu. Krzemionka była następnie usuwana z użyciem stężonego NaOH a finalny materiał podlegał impregnacji solą kobaltu. Uzyskane materiały dotowane azotem wykazywały się dużą stabilnością, aktywnością i selektywnością w przebadanych reakcjach uwodornienia nitrobenzenu.

W pracy **P4** habilitant wykorzystał podejście z pracy **P3** w celu uzyskania porowatych materiałów węglowych domieszkowanych azotem i tlenkami wybranych metali 3d do katalizowania utleniania alkoholu benzyłowego do aldehydu lub benzoesanu etylu. Zaznaczyć tutaj należy, że źródłem węgla i azotu w syntezie katalizatora był chitozan a nie sacharoza jak w przypadku **P3**. Proponowany materiał wydaje się dobrym wyborem w obu modelowych reakcjach, szczególnie w połączeniu z tlenkami miedzi.

Reakcje utleniania alkoholu benzyłowego były również przedmiotem badań w pracy **P5**, w której habilitant rozszerzył metodę z pracy **P3** o dotowanie innymi niż azot domieszkami takimi jak bor czy fosfor. Podobnie jak w **P3**, źródłem węgla była sacharoza. Domieszkę boru lub fosforu uzyskiwano z użyciem odpowiednio kwasu bornego lub fosforowego. Nie stosowano domieszek metali przejściowych. Węgiel domieszkowany azotem okazał się najbardziej efektywny w badanej reakcji.

Publikacja **P6** również opisuje katalityczne wykorzystanie mezoporowatych węgli domieszkowanych fosforem i azotem przygotowanych zgodnie z protokołem z pracy **P3** z tym, że

jako źródło węgla użyto skrobi. Na tak przygotowanych materiałach zdeponowano tlenek ceru (IV). Sam CeO_2 wykazuje znikomą aktywność w reakcji utleniającego sprzęgania aniliny z alkoholem benzylovym. W pracy wykazano, że prawie 100% konwersja może zostać osiągnięta, jeśli CeO_2 zostanie zdeponowany w mezoporowatym węglu domieszkowanym azotem. Badania materiałów katalitycznych pozwoliły stwierdzić, że domieszkowanie azotem sprzyja powstawaniu mniejszych nanocząstek tlenku ceru podczas gdy domieszkowanie fosforem sprzyja powstawaniu fazy fosforanu cezu o mniejszej aktywności katalitycznej.

Prace **P7** i **P8** dotyczyły wykorzystania właściwości sorpcyjnych otrzymanych przez habilitanta materiałów. W pierwszym przypadku wykorzystano układy bez domieszkowania oraz dotowane azotem i borem uzyskane metodą opisaną w pracy **P5**. Ten ostatni wykazał się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do paracetamolu i soli sodowej diklofenaku. Autorzy postawili hipotezę, że bor działa jak centrum kwasowe Lewisa i wzmacnia oddziaływanie pierścieni aromatycznych badanych zanieczyszczeń z materiałem sorpcyjnym. Nie mogę jednak przejść dalej bez komentarza do przedstawionych w pracy **P7** obliczeń kwantowochemicznych. Dla paracetamolu i soli sodowej diklofenaku zostały one wykonane w próżni – dla obu związków obliczono poziomy energetyczne HOMO i LUMO i na tej podstawie wyliczono parametry takie jak twardość chemiczna czy potencjał chemiczny. Niestety porównywanie wyników związku neutralnego (paracetamol) oraz jonowego (sól sodowa diklofenaku) w próżni moim zdaniem nie ma sensu, gdyż LUMO związku jonowego będzie zawsze ulokowany na kationie (tutaj sodowym). Obliczając twardość chemiczną takiego związku zakłada się hipotetyczne odłączenie elektronu z HOMO lub jego przyłączenie do LUMO. W modelu obliczeniowym zaproponowanym w pracy **P7** nadmiarowy elektron przyłączyłby się do atomu sodu (redukcja do metalicznego sodu) co nie ma miejsca w praktyce. Aby wyniki były porównywalne pomiędzy dwoma wybranymi lekami, obliczenia powinny być prowadzone z jakąś rozsądną reprezentacją rozpuszczalnika. W konsekwencji uważam, że korelacja między wynikami obliczeniowymi a eksperymentem jest wynikiem przypadku.

W ramach pracy **P8** opisano ciekawą metodę uzyskiwania materiałów kompozytowych opartych o mezoporowate węgle domieszkowane azotem. Przebadane źródła węgla i azotu to glukozamina oraz klasyczna kombinacja sacharozy i cyjanamidu. Węgłe te były domieszkowane

nanocząstkami tlenku żelaza uzyskiwanymi ze źródeł biologicznych (hiacynt wodny) używanych w oczyszczaniu ścieków. Uzyskane wyniki pokazały, że najlepsze właściwości sorpcyjne w stosunku do zieleni malachitowej i fioletu krystalicznego wykazuje materiał uzyskany z glukozaminy. Dodatkowo pokazano, że dodatek nanocząstek tlenku żelaza nie wpływa na właściwości sorpcyjne materiału jednak pozwala na jego łatwe usuwanie z wody ze względu na właściwości magnetyczne. Uzyskane materiały są stabilne przez wiele cykli adsorpcji i desorpcji, wykazują się również wysoką tolerancją w stosunku do jakości oczyszczanej wody. Ta ostatnia właściwość jest szczególnie istotna w kontekście ich praktycznego zastosowania.

Warto zaznaczyć, że materiały przygotowywane przez dra Oliveira były zawsze wszechstronnie charakteryzowane przez jego współpracowników z użyciem metod takich jak TEM, XPS, XAS, czy EXAFS a habilitant (zgodnie z oświadczeniami) uczestniczył w analizie i interpretacji uzyskiwanych wyników.

Do przedstawionego cyklu rodzą się jednak pytania i wątpliwości. W szczególności, z autoreferatu nie wynika jasno które elementy syntezy materiałów węglowych są nowością. Na przykład w pracy Olejniczak i in., *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 8961 przedstawiona jest synteza mezoporowanego materiału węglowego w oparciu o chitozan i metodę bardzo zbliżoną do tej z pracy **P4**. W innym przypadku Gao i współpracownicy w pracy w *Chinese J. Catal.* **2018**, 39, 664 opisali zbliżony do pracy **P3** katalizator kobaltowy osadzony w węglu domieszkowanym azotem – układ ten przetestowano w reakcji uwodornienia nitrobenzenu. Dodatkowo w autoreferacie zabrakło podsumowania, w którym habilitant porównałby opisywane materiały dla jednej lub więcej modelowych reakcji chemicznej, przedstawił ich zalety w stosunku do innych porowatych materiałów nośnikowych szeroko stosowanych w katalizie. Przykładowo brakuje porówna w tych samych warunkach stopni konwersji w reakcji utleniania alkoholu benzyłowego przy użyciu CN-meso z prac **P4** (ok. 50% po 2h, patrz Figura 4) i **P5** (ok. 100% po 3h, patrz Figura 5).

Podsumowanie

Habilitant opanował niewątpliwie sztukę syntezy mezoporowatych materiałów węglowych dotowanych atomami takimi jak azot, bor czy fosfor. W szczególności zaproponowane przez niego układy wzbogacone o atomy N i B wydają się najbardziej obiecujące w zastosowaniach katalitycznych i jako materiały sorpcyjne. Kandydat pokazał, że z łatwością można takie materiały impregnować nanocząstkami metalicznymi bądź tlenkami metali uzyskując selektywne, wydajne i stabilne katalizatory. Materiały węglowe są jednak bardzo szeroko badane w literaturze i w autoreferacie w ocenie recenzenta zabrakło jasnego określenia obszaru badawczego habilitanta w tej tematyce. Uwzględnienie w cyklu prac publikacji **P1** zawierającej wyniki dla tlenku grafenu, choć wartościowe, to jednak zaciemnia znaczenie osiągnięcia habilitanta.

Aktywność naukową habilitanta określiłbym jako średnią – docenić należy zdobywanie finansowania swoich badań naukowych jednak nie przełożyło się to na stworzenie własnego zespołu badawczego. Nie dopatrzyłem się też w dokumentacji informacji o wykładach na zaproszenie, działalności w towarzystwach naukowych, współorganizacji konferencji i innych zwyczajowo oczekiwanych od habilitanta aktywności.

Doceniając jednak aspekty praktyczne osiągnięcia (stabilność nośników, wysoka aktywność materiałów domieszkowanych azotem w wielu ważnych przemysłowo reakcjach organicznych) stwierdzam, że przedstawiony mi do oceny wniosek habilitacyjny, a w szczególności osiągnięcie naukowe dr. Rafaela de Lima Oliveira spełniają w stopniu minimalnym warunki opisane w art. 219 ust. 1 pkt 2 Ustawy. W związku z powyższym rekomenduję nadanie dr. Rafael de Lima Oliveira nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne