

Kraków, 03.12.2024 r.



prof. dr hab. Jan Zawąta
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
e-mail: jan.zawata@ikifp.edu.pl
tel.: 12 6395103

RECENZJA

osiągnięć i dorobku naukowego **dr. Rafaela de Lima Oliveiry**, ze szczególnym uwzględnieniem rozprawy habilitacyjnej zatytułowanej *„Projektowanie funkcjonalnych materiałów węglowych do zastosowań związanych z katalizą i oczyszczaniem wody”*.

Podstawą niniejszej recenzji w postępowaniu habilitacyjnym dr. Rafaela de Lima Oliveiry jest Autoreferat obejmujący omówienie osiągnięcia naukowego, składającego się na cykl 8 publikacji oraz opis aktywności naukowej kandydata. Prace wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego opublikowane zostały w czasopismach o obiegu międzynarodowym i wszystkie indeksowane są na liście JCR (Journal Citation Report). W sześciu z przedstawionych publikacji (P1-P6) dr Rafael de Lima Oliveira jest pierwszym autorem i zarazem autorem korespondencyjnym. Prace opublikowane zostały w latach 2018 – 2024, co obejmuje ostatnie 6 lat aktywności naukowej habilitanta, po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

Ocena ogólna

Dr Rafael de Lima Oliveira otrzymał tytuł magistra inżyniera na Uniwersytecie w Sao Paulo, w Brazylii, w roku 2009, na podstawie pracy dyplomowej pt. *„Nanokatalizatory złota: otrzymywanie, charakteryzacja i wydajność katalityczna”*. W roku 2015 uzyskał stopień doktora nauk przyrodniczych na Uniwersytecie w Utrechcie, w Holandii, broniąc pracę doktorską zatytułowaną *„Nanoreaktory w katalizie”*. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora dr de Lima Oliveira rozwijał swoje zainteresowania dotyczące zagadnień katalizy będąc wykonawcą projektu badawczego realizowanego na Uniwersytecie Campinas w Brazylii (2015-2017), w ramach grantu Fundacji Humboldta na Uniwersytecie Technicznym w Berlinie, w Niemczech (2018-2020), a następnie w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, w ramach projektu finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (2020-2021). W latach 2023-2024 był Profesorem Wizytującym na Wydziale Chemii Uniwersytetu Federalnego w Pernambuco, w Brazylii.

Dr Rafael de Lima Oliveira obecnie pracuje na stanowisku Adiunkta w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Poza cyklem 8 publikacji, które stanowią oceniane osiągnięcie habilitacyjne, kandydat jest współautorem 13 publikacji w czasopismach indeksowanych w JCR. Sześć spośród publikacji niebędących częścią cyklu habilitacyjnego opublikował przed uzyskaniem stopnia doktora. Kandydat posiada indeks Hirscha wynoszący 12, a jego prace cytowane były do tej pory 680 razy. Jest to wynik, który na tym etapie kariery naukowej należy uznać za zadowalający. W dokumentach nie znalazłem propozycji przyszłych planów badawczych habilitanta związanych np. ze stworzeniem własnego zespołu badawczego. Tego typu plany są naturalną konsekwencją osiągnięcia statusu samodzielnego pracownika naukowego, mam nadzieję zatem, że uda się kandydatowi uzupełnić tę kwestię podczas posiedzenia komisji habilitacyjnej.

Przedstawiając informacje dotyczące udziału w konferencjach naukowych, kandydat ograniczył się do wymienienia najważniejszych, jego zdaniem, pozycji obejmujących 3 prezentacje przed i 4 prezentacje po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. W zdecydowanej większości prezentacje wyników uzyskanych przez kandydata miały miejsce podczas uznanych konferencji międzynarodowych.

Tematyka rozprawy habilitacyjnej (cyklu 8 publikacji) obejmuje dwa zasadnicze obszary: wykorzystanie właściwości fizykochemicznych opracowanych materiałów węglowych w katalizie (publikacje P1-P6) oraz ochronie środowiska, jako adsorbenty związków chemicznych, zanieczyszczających wodę (publikacje P7-P8). Pierwszym etapem badań, które zrealizował habilitant były prace mające na celu syntezę i funkcjonalizację nieporowatych i porowatych materiałów węglowych domieszkowanych nanocząstkami metalicznymi, które otrzymywano przy użyciu szerokiego wachlarza technik eksperymentalnych oraz prekursorów. Wśród materiałów porowatych wyróżnić można materiały kompozytowe zbudowane z krzemionki z naniesionymi powłokami węglowymi oraz porowate materiały węglowe, których syntezę opracowano w ramach przedłożonego osiągnięcia. Otrzymywane materiały poddawane były charakterystyce fizykochemicznej i ocenie ich aktywności katalitycznej. Prace badawcze habilitanta zaowocowały opracowaniem strategii syntezy mezoporowatego i makroporowatego (domieszkowanego) węgla przy użyciu techniki twardego szablonu. Wykazano, że opracowane materiały charakteryzują się wysoką aktywnością i selektywnością katalityczną w badanych reakcjach uwodornienia oraz selektywnego utleniania wybranych grup związków organicznych.

Drugi obszar tematyczny wchodzący w skład rozprawy habilitacyjnej obejmował wykorzystanie otrzymanych materiałów węglowych w procesie oczyszczania wody, głównie z cząsteczek farmaceutyków. Jak można zauważyć, ilość publikacji z cyklu habilitacyjnego, które dotyczą bezpośrednio tego zagadnienia jest znacznie mniejsza (proporcja 2 do 6). Powoduje to, że początkowo czytelnik może odnieść wrażenie braku równowagi i kompatybilności tematycznej cyklu oraz sztucznego rozszerzenia jego objętości, pomimo tego, że w tytule rozprawy habilitacyjnej znajduje się informacja o zakresie zastosowań wytwarzanych przez kandydata materiałów węglowych. Głębsza analiza przedłożonych dokumentów pozwala jednak stwierdzić, że te obawy te nie były uzasadnione. Moim zdaniem taki wybór publikacji pozwolił habilitantowi przedstawić swoje osiągnięcia w sposób, w którym widać zaplanowane działanie, a tytuł rozprawy habilitacyjnej jest w pełni uzasadniony. Kandydatowi udało się poszerzyć zakres zastosowań opracowanych przez siebie materiałów, podkreślając w ten sposób cenną wartość dodaną prowadzonych badań. Poszukiwanie nowych i innowacyjnych zastosowań dla wytworzonych przez siebie produktów świadczy o dojrzałości naukowej habilitanta.

Podsumowując uważam, że przedłożone do oceny prace, w których kandydat zebrał wzajemnie uzupełniające się wyniki swoich badań mających na celu rozwiązanie problemu naukowego, składają się na spójny cykl publikacji.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Podstawą rozprawy habilitacyjnej jest cykl 8 spójnych tematycznie publikacji [P1-P8], opublikowanych w latach 2018 - 2024, zatytułowany „Projektowanie funkcjonalnych materiałów węglowych do zastosowań związanych z katalizą i oczyszczaniem wody”. Zestaw publikacji został uzupełniony autoreferatem, tj. zwięzłym omówieniem podjętych problemów i osiągnięć naukowych. Wszystkie publikacje wchodzące w skład cyklu są wieloautorskie, a habilitant w 6 z nich jest zarówno autorem pierwszym, jak i korespondencyjnym. Autoreferat zawiera szczegółowe deklaracje habilitanta dotyczące jego indywidualnego wkładu w powstawanie każdej publikacji. Z deklaracji wynika, że rola kandydata w tym zakresie była wiodąca. Ponadto, do każdej z publikacji dołączono oświadczenia

pozostałych współautorów. Analiza oświadczeń kandydata i pozostałych współautorów ujawniła jednak kilka nieścisłości. Biorąc pod uwagę, że dokonanie oceny osobistych osiągnięć habilitanta stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny na podstawie prac współautorskich wiąże się z koniecznością wyodrębnienia indywidualnego, merytorycznego udziału kandydata w powstanie danej pracy, wyjaśnienia wymagają następujące kwestie:

- w oświadczeniu do pracy [P1], które podpisał Prof. Dr Carlos Roque D. Correia, znajduje się informacja, że za wykonanie pomiarów XPS odpowiedzialny był Prof. Landers (współautor publikacji). Dr Rafael de Lima Oliveira oświadcza jednak w p. 1.2 dokumentu „5 Wykaz osiągnięć naukowych wraz z oświadczeniami wnioskodawcy”, że był odpowiedzialny za wykonanie wszystkich eksperymentów. Ponadto brak jest oświadczenia drugiego współautora (wg kolejności autorów artykułu);
- do prac [P2] i [P3] dołączono oświadczenie tylko drugiego autora korespondencyjnego (prof. Arne Thomasa), podczas gdy publikacje te mają dodatkowo odpowiednio 2 i 5 autorów (wyłączając habilitanta i pozostałych autorów korespondencyjnych);
- do pracy [P4] i [P6] dołączono oświadczenia tylko dwóch współautorów, prof. Kępińskiego i dr Ledwy, którzy deklarując swój wkład w powstawanie publikacji, pośrednio robią to także w imieniu pozostałych współautorów;
- prof. Juan Colmenares w oświadczeniu dotyczącym publikacji [P5] stwierdza, że w niniejszej pracy dzieli z dr Oliveirą status autora korespondencyjnego, co nie jest tożsame z informacją w artykule i na stronie wydawcy czasopisma. Ponadto, podobnie jak miało to miejsce w oświadczeniach do prac [P4] i [P6], udział pozostałych współautorów (4 osoby) zadeklarowany jest w sposób pośredni;
- do pracy [P7] dołączono oświadczenia tylko jednego autora korespondencyjnego;
- do prac [P7] i [P8] nie dołączono oświadczeń pozostałych współautorów (nawet w sposób pośredni).

Pierwsza publikacja [P1] tworząca cykl habilitacyjny dotyczy badań nad katalizatorem na bazie tlenku grafenu. Pozostałe 7 publikacji [P2-P8], dotyczących zarówno zagadnień katalizy jak i ochrony środowiska, obejmuje już inną grupę substancji, tj. materiały mezoporowate (kompozytowe materiały krzemionkowe oraz porowate materiały węglowe). W publikacji [P1] badano aktywność katalityczną katalizatora na bazie tlenku grafenu z naniesionymi cząstkami palladu. Po syntezie tlenku grafenu, przeprowadzono proces funkcjonalizacji jego powierzchni (unieruchomienie grup zawierających aminę, -NH₂, i tiol, -SH). Następnie na tak przygotowaną powierzchnię nanoszono nanocząstki palladu (Pd) poprzez osadzanie z roztworu. Jako modelowe reakcje katalityczne wybrano reakcję Suzukiego pomiędzy 4-bromoanizolem i kwasem fenyloboronowym oraz reakcję Hecka pomiędzy 4-jodoanizolem i akrylanem butylu. Wykazano, że nowo zsyntezowane katalizatory charakteryzują się nie tylko dużo lepszą konwersją (ok. 20% w przypadku reakcji Suzukiego i ok. 40% w przypadku reakcji Hecka), ale także trwałością w porównaniu do katalizatorów komercyjnych. Co warto podkreślić, wyjaśniono przyczynę różnicy w szybkości dezaktywacji katalizatorów, przeprowadzając badania mające na celu określenie zmiany stężenia i wielkości nanocząstek Pd na powierzchni. Udowodniono, że funkcjonalizacja powierzchni grafenu wybranymi grupami funkcyjnymi przeciwdziała ucieczce cząstek Pd z powierzchni oraz praktycznie całkowicie redukuje niekontrolowany wzrost ich wielkości.

Kolejnych 5 publikacji związanych ściśle z tematyką katalizy [P2-P6] dotyczy katalizatorów o strukturze porowatej. Warto podkreślić, że inspiracją do podjęcia przez kandydata badań tej grupy materiałów był wyjazd na stypendium Humbolta i możliwość rozwoju kariery naukowej na Uniwersytecie w Berlinie. Katalizatory na bazie uporządkowanych krzemionkowych materiałów mezoporowatych (OMS – ordered mesoporous silicas) badane są już od ponad 30 lat. Materiały te posiadają istotne

ograniczenia, przede wszystkim niską mechaniczną i termiczną stabilność. W tym względzie dużo odporniejsze są podobne materiały na bazie węgla (OMC – ordered mesoporous carbons), które posiadają wysoką stabilność hydrotermalną i odporność w warunkach szerokiego zakresu pH. Istnieją dwie strategie syntezy OMC. Pierwsza dotyczy materiałów hybrydowych, wytwarzanych poprzez powlekanie struktury OMS warstwami węglowymi. Takie materiały łączą ze sobą zalety struktur mezoporowatych, utworzonych na bazie różnych składników budulcowych. Druga metoda dotyczy syntezy jednoskładnikowych OMC i związana jest z replikacją struktury porowatej na matrycy OMS, która jest następnie usuwana. Zbiór prac [P2-P5] dotyczy obu typów materiałów – praca [P2] opisuje syntezę, charakterystykę i badania katalityczne materiałów hybrydowych, natomiast prace [P3-P5] materiałów na bazie jednoskładnikowego OMC.

Pierwszą ze zbioru w/w prac jest publikacja [P2], dotycząca mezoporowatej krzemioki MCF (pianki mezokomórkowej, ang. mesocellular foam) z naniesioną warstwą węgla i węgla dotowanego azotem, z naniesionymi nanocząstkami Pd. Opisano w niej dokładnie metody syntezy MCF, sposób nanoszenia warstw węglowych, impregnację cząstkami Pd oraz przedyskutowano wydajność reakcji katalitycznych Suzukiego. Dotowanie azotem odbyło się przy użyciu różnych substancji (cyjanamidu – MCF-N-Cy, dicyjanamidu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego – MCF-N-IL oraz N-acetyloglicyny – MCF-N-Ac). Przed reakcją katalityczną zbadano wydajność tworzenia warstw węglowych, zawartość azotu oraz przeprowadzono testy ich stabilności termicznej. Dzięki otrzymaniu katalizatorów o praktycznie identycznym rozkładzie wielkości cząstek Pd możliwe było stwierdzenie wpływu sposobu dotowania azotem na wydajność katalityczną opracowanych produktów. Wykazano, że rodzaj źródła azotu nie ma kluczowego znaczenia dla wydajności reakcji katalitycznej oraz stabilności katalizatora, natomiast wzrost ilości azotu działa niekorzystnie na aktywność katalityczną nanocząstek Pd. Dzięki przeprowadzonym badaniom udało się uzyskać materiały o zdecydowanie wyższej aktywności katalitycznej i stabilności w porównaniu do niemodyfikowanych materiałów. Wzrost aktywności osiągnięto nie tylko dzięki wykorzystaniu warstw węglowych, ale także dotowaniu tych warstw azotem, co prowadziło do zwiększenia siły oddziaływań pomiędzy nanocząstkami metalicznymi a podłożem.

Publikacja [P3] otwiera zbiór trzech prac poświęconych mezo- i mikroporowatym materiałom węglowym, w tym mezoporowatym materiałom węglowym dotowanym azotem. Przedstawiono w niej opracowaną, generalną strategię syntezy w/w materiałów wraz z metodą nanoszenia na ich strukturę katalizatora na bazie kobaltu. Wydajność katalityczną przygotowanych układów testowano w reakcji uwodornienia nitroarenów. Opracowana metoda syntezy porowatych materiałów węglowych polegała na użyciu nanocząstek krzemionki (Ludox HS-40), jako matrycy. Wykazano, że przygotowane rusztowania węglowe pozwalają na bardzo homogeniczne naniesienie nanocząstek kobaltu, a otrzymane katalizatory są bardziej odporne na dezaktywację. Ponadto wykazują znakomitą wydajność katalityczną w reakcji uwodornienia nitroarenów w stosunkowo łagodnych warunkach (temperatura 100°C) – stwierdzenie to potwierdzają wyniki przedstawione w Tabeli 3 publikacji [P3] dla jednego z otrzymanych układów (CN1meso-Co).

W kolejnych trzech pracach [P4-P6] opracowana wcześniej metoda syntezy [P3] użyta została do produkcji węglowych materiałów porowatych, które różniły się rodzajem dotowanych atomów oraz obecnością i rodzajem metalicznej fazy aktywnej. W pracy [P4] porowate materiały, dotowane azotem, otrzymano na bazie chitozanu, a jako fazy aktywnej użyto nanocząstek tlenków żelaza, niklu i miedzi. W pracy [P5] testowano aktywność katalityczną układów bez nanocząstek metalicznych, a dotowanymi atomami były azot, fosfor i bor. Dzięki temu udało się otrzymać i scharakteryzować układy, których aktywność może być dostrajana poprzez zmianę rodzaju wprowadzanego atomu, tworzenie defektów w matrycy węglowej lub zmianę powierzchni właściwej. W pracy [P6] do otrzymania katalizatora wykorzystano nanocząstki tlenku ceru, a zaprojektowany układ użyto w modelowej reakcji sprzęgania

alkoholu benzyłowego i aniliny. W tym przypadku dotowanymi atomami był azot lub fosfor. W pracach [P4-P5] otrzymane katalizatory testowano w reakcjach utleniania alkoholi do aldehydów. Stwierdzono, że wydajność katalizatorów otrzymanych na bazie chitozanu i nanocząstek tlenków metali jest ściśle związana z obecnością cząstek metalicznych w układzie, a mechanizm reakcji katalitycznej ma charakter rodnikowy [P4]. Dla układów badanych w pracy [P5] stwierdzono odmienny charakter reakcji dla katalizatorów bez metalicznej fazy aktywnej. W przypadku katalizatora zawierającego nanocząstki tlenku ceru stwierdzono, że rodzaj dotowanego atomu wpływa znacznie na rozkład wielkości nanocząstek [P6], co koreluje z aktywnością katalityczną układu. Niezależnie jednak od rodzaju katalizatorów wykazano ich bardzo dużą aktywność oraz stabilność w warunkach badanych reakcji.

W dwóch ostatnich pracach składających się na cykl habilitacyjny [P7-P8] wykorzystano opracowane porowate materiały węglowe jako adsorbenty substancji farmaceutycznych i barwników z roztworów wodnych. Prace miały przede wszystkim charakter eksperymentalny, ale do interpretacji wyników wykorzystano także obliczenia teoretyczne (modele matematyczne sorpcji oraz obliczenia kwantowo-chemiczne, pozwalające na wysunięcie wniosków na temat natury oddziaływań adsorbent-adsorbat). Wykazano, że opracowane adsorbenty są wydajne nie tylko w modelowych roztworach, ale także w próbkach środowiskowych, zawierających mieszaninę rozpuszczonych leków i barwników, co podkreśla ich wysoki potencjał w bezpośrednich zastosowaniach praktycznych.

Ocena aktywności naukowej w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej

Aktywność naukową kandydata, realizowaną w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej, należy ocenić wysoko i uznać za istotną. Pomijając studia doktoranckie w Holandii, współpraca dr. de Lima Oliveiry z międzynarodowymi zespołami badawczymi rozwijała się bardzo aktywnie dzięki jego uczestnictwu w grantie badawczym realizowanym na Uniwersytecie Campinas w Brazylii (2015-2017) oraz w ramach prestiżowego grantu Fundacji Humboldta na Uniwersytecie Technicznym w Berlinie, w Niemczech (2018-2020). W latach 2020-2021 kandydat był stypendystą Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej, realizując swoje badania w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk. Następnie w latach 2023-2024 pracował na Wydziale Chemii Uniwersytetu Federalnego w Pernambuco w Brazylii na stanowisku Profesora Wizytującego. Tematyka projektów badawczych realizowanych podczas wymienionych etapów kariery kandydata we współpracy z więcej niż jedną, zagraniczną uczelnią lub instytucją naukową, koreluje bardzo mocno z zagadnieniami opisanymi w rozprawie habilitacyjnej – widać, że habilitant wykorzystał staże naukowe do systematycznego rozwoju warsztatu badawczego i umiejętności oraz kompetencji w zakresie syntezy katalizatorów heterogenicznych, w tym katalizatorów na bazie węgla. Analizując ścieżkę kariery dr de Limy Oliveiry można stwierdzić, że staże, w których miał okazję brać aktywny udział, wywarły bardzo duży wpływ na jego rozwój naukowy. Potwierdza to tylko jak bardzo istotnymi w rozwoju młodych pracowników naukowych są długoterminowe, zagraniczne staże badawcze. Moim zdaniem, aktywność kandydata w tym zakresie zasługuje na wyróżnienie.

Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, że przedłożone do oceny publikacje, które dr. Rafael de Lima Oliveira zebrał w cykl składający się na osiągnięcie naukowe zatytułowane „*Projektowanie funkcjonalnych materiałów węglowych do zastosowań związanych z katalizą i oczyszczaniem wody*”, przedstawiają spójne i wzajemnie uzupełniające się wyniki, które wskazują na oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wnosząc znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Wkład osiągnięcia w tę dyscyplinę naukową związany jest przede wszystkim z opracowaniem protokołu syntezy porowatych materiałów węglowych, które mogą być wykorzystane jako wydajne układy katalizujące ważne reakcje

o znaczeniu przemysłowym. Warte podkreślenia jest opracowanie przez kandydata różnych metod syntezy, z wykorzystaniem materiałów biodegradowalnych takich jak chitozan, skrobia lub sacharoza. Ponadto bardzo pozytywnie oceniam twórcze poszukiwanie przez kandydata innych niż katalityczne zastosowań opracowanych przez siebie układów, jak również jego aktywną współpracę międzynarodową.

Uważam, że osiągnięcia dr. Rafaela de Lima Oliveiry ubiegającego się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, odpowiadają wymaganiom określonym w art. 219 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2023.742 tj. z dnia 2023.04.20) i wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie kandydata do dalszych działań związanych z postępowaniem habilitacyjnym.