

**AGH**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki****Prof. dr hab. Andrzej Bobrowski**

e-mail: abobrow@agh.edu.pl

Kraków, 19 stycznia 2017

OPINIA

o rozprawie doktorskiej mgr Dominiki Katarzyny Majdeckiej pt. „Projektowanie hybrydowych nanomateriałów zawierających enzym do zastosowania w mikrobioogniwie paliwowym” wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Renaty Bilewicz i prof. dr hab. Jerzego Rogalskiego.

Trudno wyobrazić sobie funkcjonowanie współczesnej cywilizacji bez źródeł zasilania: akumulatorów, baterii, a także znajdujących coraz większe zastosowanie ogniw paliwowych. Prace nad poszukiwaniem alternatywnych, ekologicznych i przyszłościowych źródeł energii koncentrują się, między innymi, na konstrukcji mikrobiologicznych oraz enzymatycznych bioogniw paliwowych, wykorzystujących do przemiany energii chemicznej w elektryczną mikroorganizmy lub enzymy redoks zamiast kosztownych katalizatorów metalicznych. Te odnawialne źródła energii o małej mocy, wykorzystujące jako paliwo naturalne substancje (najczęściej tlen i glukozę względnie etanol), mogą znaleźć zastosowanie do zasilania czujników, przenośnych urządzeń elektronicznych oraz implantowanych urządzeń medycznych. Do głównych ograniczeń obecnie otrzymywanych bioogniw enzymatycznych można zaliczyć stosunkowo niewielką moc urządzenia, niskie napięcie prądu uzyskiwane z pojedynczej celi i nie zawsze wystarczającą trwałość i stabilność.

W celu poprawy powyższych parametrów, prowadzone są intensywne badania zmierzające do opracowania nowych bioogniw enzymatycznych, obejmujące dobór odpowiedniego biologicznie aktywnego katalizatora (enzymu), uzyskanie dobrego kontaktu jego centrum katalitycznego z powierzchnią elektrody, właściwy wybór materiału elektrody oraz przygotowanie i modyfikację jej powierzchni.

Zespół badawczy kierowany przez promotora ocenianej rozprawy doktorskiej posiada ogromne doświadczenie i duże osiągnięcia w projektowaniu i badaniu przydatności różnorodnych matryc molekularnych do wiązania enzymów z elektrodami, w doborze optymalnych katalizatorów enzymatycznych oraz warunków ich stosowania i w konsekwencji w konstrukcji unikalnych bioogniw enzymatycznych.

W tym nurcie mieści się tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Majdeckiej. Autorka stawia sobie za finalny cel opracowanie prototypów dwu przepływowo-bioogniw paliwowych, hybrydowego z klasyczną anodą cynkową i enzymatyczną katodą oraz pełnego bioogniwa tlenowo-cukrowego o dobrych parametrach elektrycznych i wykorzystanie ich do zasilania układu elektronicznego zintegrowanego z sensorem katechołu. Realizacja powyższego ambitnego celu wymagała przeprowadzenia wstępnych badań związanych z wyborem optymalnego podłoża elektrodowego modyfikowanego wielościennymi nanorurkami węglowymi oraz opracowania fizycznych sposobów immobilizacji biokatalizatorów na powierzchni elektrody.

Recenzowana praca, opisana na 169 stronach, jest utrzymana w tradycyjnym układzie rozprawy doktorskiej i składa się z części literaturowej, eksperymentalnej, dyskusji wyników i wyodrębnionych w osobnym rozdziale wniosków.

Część literaturowa pracy jest poświęcona omówieniu następujących zagadnień:

- charakterystyce biokatalizatorów, enzymów wykorzystywanych w konstrukcji bioogniw, ze szczególnym uwzględnieniem laktazy, oksydazy bilirubinowej i dehydrogenazy fruktozowej stosowanych w części eksperymentalnej pracy,
- zjawiskom związanym z przeniesieniem elektronów między enzymem i elektrodą obejmującym zarówno mediowany jak i bezpośredni transport elektronów,
- rodzajom podłoży stosowanych w konstrukcji elektrod i struktur węglowych rozwijających ich powierzchnię,
- fizycznym i chemicznym sposobom immobilizacji enzymów na elektrodzie,
- charakterystyce elektrochemicznej zarówno hybrydowych jak i pełnych bioogniw enzymatycznych.

Część literaturowa, oparta na bogatej literaturze źródłowej, opracowana jest wzorowo i wszystkie zawarte w niej rozdziały zasługują na wyróżnienie. Wysoko oceniam rozdział, w którym Doktorantka w sposób poglądowy przedstawiła podstawy techniki woltamperometrii cyklicznej i jej wykorzystanie w badaniach procesów adsorpcyjnych i katalitycznych z udziałem enzymów. Cenne informacje dla czytelnika zawiera również przegląd danych literaturowych, przedstawionych w pozostałych rozdziałach, opisujący materiały elektrodowe oraz enzymy wykorzystywane do konstrukcji bioelektrod enzymatycznych, a także znane ogniwa enzymatyczne. Trafnie dobrana, logicznie i przejrzysto opracowana część literaturowa, oparta na bogatej literaturze źródłowej, jest dobrym wprowadzeniem do części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej i dobrze koresponduje z pracami własnymi Autorki.

Część eksperymentalna rozprawy zaczyna się od bardzo szczegółowego i rzetelnego opisu stosowanej aparatury, sposobu przygotowania elektrod i bioelektrod, budowy skonstruowanych w pracy ogniw i bioogniw, a także czujnika katecholowego. Poczesne miejsce w tym opisie znajduje również charakterystyka układu elektronicznego zintegrowanego z sensorem i umożliwiającego jego zasilanie przez bioogniwo, a także analizę, przechowywanie i transmisję danych pomiarowych.

Wstępne badania Doktorantki koncentrowały się na poszukiwaniu optymalnego podłoża węglowego wykorzystanego do konstrukcji katody bioogniwa i jego modyfikacji na drodze chemicznej. W tym celu testowała różne odmiany węgla, na które następnie nanosiła wielościennie nanorurki węglowe pokryte zaadsorbowanym na ich powierzchni enzymem. Ponadto wykazała, że dodatkowa modyfikacja nanorurek węglowych grupami bifenyłowymi znacznie poprawia kontakt elektryczny centrum aktywnego enzymu z elektrodą. Te żmudne i czasochłonne eksperymenty zakończyły się sukcesem. Wyselekcjonowane przez Doktorantkę elektrody modyfikowane, zawierające laktazę względnie oksydazę bilirubinową unieruchomione na ich powierzchniach, posiadały dobre właściwości elektrokatalityczne i zdolność do wyraźnego obniżenia nadpotencjału redukcji tlenu. Autorka jednoznacznie wykazała, że dzięki otrzymaniu relatywnie wysokich gęstości prądów oraz zadawalającej trwałości, badane biokatody enzymatyczne mogą znaleźć zastosowanie jako element ogniwa biopaliwowego nawet w nieobecności mediatora. Innym ważnym wątkiem było również badanie przydatności elektrody węglowej modyfikowanej nanorurkami i dehydrogenazą fruktozową jako potencjalnej anody wchodzącej w skład pełnego bioogniwa enzymatycznego. Ten trafnie dobrany enzym, immobilizowany na elektrodzie typu CP/MWCNTs, katalizował

proces utleniania fruktozy i umożliwił bezpośrednie przeniesienie elektronów pomiędzy białkiem enzymatycznym a elektrodą.

Po dobraniu optymalnych procedur modyfikacji elektrod, uwzględniających również środowisko w którym unieruchamiano enzymy, Doktorantka skoncentrowała się na podstawowym celu pracy, czyli wyznaczeniu parametrów elektrycznych skonstruowanych bioogniw takich, jak maksymalne napięcie obwodu otwartego, maksymalną moc i gęstość prądu, a także stabilność i trwałość. Te systematyczne badania obejmowały ogniwa hybrydowe zbudowane z klasycznej anody cynkowej oraz węglowych katod pokrytych nanorurkami, nanorurkami i grupami bifenyłowymi, a także modyfikowanych powyższymi dwoma rodzajami nanorurek, na których unieruchamiano badane enzymy, laktazę względnie oksydazę bilirubinową.

Bardzo ciekawym pomysłem była konstrukcja hybrydowych bioogniw enzymatycznych zawierających wielowarstwowe biokatody typu CP/MWCNTs/Lk lub CP/MWCNTs/Box. Badania optymalizacyjne pozwoliły na stwierdzenie, że najlepsze parametry elektryczne (najwyższe gęstości mocy i dobrą stabilność) posiadają hybrydowe bioogniwa tlenowo-cynkowe zbudowane z 9-warstwowych katod z immobilizowaną laktazą lub oksydazą bilirubinową. Zwieńczeniem badań związanych z konstrukcją hybrydowych bioogniw enzymatycznych było wykazanie, że mogą być z powodzeniem wykorzystane do zasilania układu elektrochemicznego zintegrowanego z czujnikiem katecholu dzięki niewielkim spadkom napięcia podczas zasilania, szybką regeneracją ogniwa oraz powtarzalnością pracy w każdym cyku obciążania ogniwa.

Doktorantka nie poprzestała na tym niewątpliwym osiągnięciu i kontynuowała istotne i nowatorskie prace zmierzające do konstrukcji pełnego enzymatycznego bioogniwa przepływowego, w którym klasyczną anodę cynkową zastąpiono wcześniej skonstruowaną przez Doktorantkę anodą enzymatyczną, składającą się z elektrody węglowej pokrytej nanorurkami węglowymi zawierającymi zaadsorbowaną dehydrogenazę fruktozową. To interesujące rozwiązanie, w szczególności w przypadku szeregowego połączenia kilku bioogniw może być również wykorzystane jako potencjalne źródło zasilania, jednak ustępuje parametrami bioogniwom hybrydowym skonstruowanym przez Doktorantkę.

Zarówno wyniki pomiarów jak i ich interpretacja nie budzi zastrzeżeń. Przeprowadzone doświadczenia zostały opisane w sposób staranny i przejrzysty, pozwalający czytelnikowi na szczegółowe śledzenie kolejnych etapów badań i analizę ich rezultatów. Doktorantka posługuje się nowoczesną aparaturą, wspomaganą zaawansowanymi układami elektronicznymi. Na specjalne wyróżnienie zasługuje bardzo szczegółowy i rzetelny opis

warunków prowadzenia eksperymentów, a także cierpliwe dochodzenie do uzyskania wiarygodnych i optymalnych wyników.

Rozprawa napisana jest piękną polszczyzną i recenzentowi udało się znaleźć jedynie jedno drobne potknięcie językowe. Często pojawiające się w rozprawie sformułowanie „dobrze wykształcona fala” proponowałbym zastąpić terminem „dobrze ukształtowana”. Ponadto, pomyłone są opisy Rys. 5.20(A) i 5.20(B), a w drugim wierszu na str. 138 wartość napięcia bioogniwa powinna najprawdopodobniej wynosić 0,71 V zamiast błędnie podanego „1,71 V”.

Wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam bardzo wysoko. Skłaniają mnie do tego następujące jej zalety:

- ✓ interesująca i aktualna tematyka rozprawy, dobrze wkomponowana w światowy nurt badań elektrochemicznych,
- ✓ ambitnie i precyzyjnie określone zamierzenia badawcze,
- ✓ przejrzysta konstrukcja całej pracy,
- ✓ logiczna i pogłębiona interpretacja wyników.

Praca wykracza poza zakres badań podstawowych i ma duże znaczenie praktyczne.

Uzyskane w ocenionej pracy doktorskiej oryginalne i ciekawe rezultaty zostały już udostępnione społeczności naukowej w trzech artykułach opublikowanych w renomowanych czasopismach międzynarodowych oraz opisane w zgłoszeniu patentowym. Chciałbym również zwrócić uwagę na pozostały dorobek naukowy Autorki obejmujący współautorstwo 13 publikacji prezentowanych w latach 2012 – 2017 w czasopismach o wysokim współczynniku cytowań.

Oceniana rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.


Wysoki poziom naukowy rozprawy, zawarte w niej elementy nowości, szeroki zakres przeprowadzonych badań, ich oddźwięk w środowisku naukowym, istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej konstrukcji bioogniw, a także znaczący dorobek publikacyjny Doktorantki upoważniają mnie do zgłoszenia wniosku o jej wyróżnienie.


Andrzej Bobrowski

WNIOSEK

o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Katarzyny Majdeckiej pt. „Projektowanie hybrydowych nanomateriałów zawierających enzym do zastosowania w mikrobiologii paliwowej” wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Wysoki poziom naukowy rozprawy, zawarte w niej elementy nowości, szeroki zakres przeprowadzonych badań, ich oddźwięk w środowisku naukowym, istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej konstrukcji bioogniw, a także znaczący dorobek publikacyjny Doktorantki upoważniają mnie do zgłoszenia wniosku o jej wyróżnienie.


Andrzej Bobrowski