



Warszawa, 6 marca 2017

dr hab. Maciej Mazur, prof. UW
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Dominiki Majdeckiej pod tytułem
"Projektowanie hybrydowych nanomateriałów zawierających enzym do
zastosowania w mikrobioogniwie paliwowym"**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Dominiki Majdeckiej pod tytułem "Projektowanie hybrydowych nanomateriałów zawierających enzym do zastosowania w mikrobioogniwie paliwowym" została zrealizowana w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pani prof. dr hab. Renaty Bilewicz i Pana prof. dr hab. Jerzego Rogalskiego.

Praca dotyczy konstrukcji bioogniw paliwowych z wykorzystaniem odpowiednich enzymów redoks unieruchomionych w depozycie z nanorurek węglowych, które jednocześnie zapewniają kontakt elektryczny biokatalizatorów z podłożem. Autorka wykorzystuje techniki elektrochemiczne oraz pomiary parametrów elektrycznych do scharakteryzowania otrzymanych źródeł prądu. Konstrukcja ogniwo paliwowych wykorzystujących biomateriały, a w szczególności enzymy, jest niezwykle szybko rozwijaną dziedziną nauki i technologii. Ogniwa takie potencjalnie mogłyby być wykorzystywane do zasilania urządzeń elektronicznych małej mocy, np. umieszczonych wewnątrz organizmu. Tym samym tematyka pracy doktorskiej mgr Majdeckiej jest niezwykle ważna, aktualna i posiada bardzo znaczący wymiar aplikacyjny.

Rozprawa liczy 169 stron i składa się z części literaturowej wraz z wprowadzeniem oraz części badawczej (opisem procedur eksperymentalnych oraz wyników badań). Całość kończy rozdział "Dyskusja wyników i wnioski", który pełni rolę podsumowania.

Część literaturowa jest relatywnie rozbudowana i zajmuje 67 stron. Zawarte są w niej informacje kolejno o zastosowaniach elektrochemicznych biokatalizatorów, mechanizmach przeniesienia elektronu pomiędzy enzymem i elektrodą, rodzajach węglowych podłoży przewodzących, typach bioogniw paliwowych oraz metodach eksperymentalnych stosowanych w pracy.

W rozdziale dotyczącym biokatalizatorów (3.1) Autorka opisuje podział enzymów na klasy, omawia podstawowe koncepcje działania enzymów, w tym model kinetyczny Michaelisa-Menten. Na stronie 18 można znaleźć informację, iż w modelu tym "...gdy stężenie substratu jest dużo większe niż biokatalizatora matematyczne równanie na szybkość reakcji katalitycznej można uprościć do równania 3.1:

$$V = V_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} "$$

Czy rzeczywiście równanie to jest spełnione jedynie w przypadku gdy $[S] \gg E_T$ (gdzie E_T - stężenie enzymu)? W dalszej części rozdziału mgr Majdecka opisuje szczegółowo enzymy wykorzystywane do konstrukcji bioogniw, takie jak lakaza, oksydaza bilirubinowa, dehydrogenaza frukozowa i inne. Opis miejscami jest bardzo szczegółowy i dotyczy w dużej mierze struktury enzymów. Czytający ma wrażenie, iż wobec tak szczegółowej dyskusji część badawcza będzie dotyczyć podobnych zagadnień, np. krystalografii enzymów. Okazuje się jednak, że w dyskusji badań własnych brak praktycznie odniesień do tego rozdziału, np. tego jak orientacja enzymu i odległość centrum aktywnego od fazy przewodzącej (nanorurka węglowa?) wpływa na parametry bioogniw.

Kolejny rozdział (3.2) omawia rodzaje transportu elektronów pomiędzy elektrodą oraz enzymem, tzw. mediowany transport elektronów, gdzie ich przenośnikiem są molekuly o właściwościach redoks lub bezpośredni transport, który następuje bez udziału mediatora. Rozdział ten opracowany jest wyczerpująco, choć zdarzają się czasami tajemnicze stwierdzenia, jak np.: "Zwykle zastosowanie odpowiedniego mediatora wpływa na zwiększenie generowanych prądów reakcji katalitycznej oraz wydajność procesu elektrodowego. Niesie to jednak za sobą problemy związane ze stosowaniem dodatkowych membran, bez których zamiast przez obwód zewnętrzny, elektrony mogą przepływać bezpośrednio między dwoma elektrodami". Recenzent prosiłby o wyjaśnienie w jaki sposób elektrony mogą przepływać bezpośrednio między dwiema elektrodami, a nie przez obwód zewnętrzny.

Następne dwa rozdziały części literaturowej (3.3 i 3.4) omawiają materiały węglowe stosowane do konstrukcji elektrod w ogniach enzymatycznych, przy czym najwięcej uwagi

Autorka poświęca nanorurkom węglowym i grafenowi. Rozdziały te nie budzą większych zastrzeżeń.

Kolejny rozdział (3.5) omawia sposoby unieruchamiania enzymów na elektrodach, w tym metody wykorzystujące wiązania kowalencyjne, oddziaływania elektrostatyczne, adsorpcję fizyczną i mechaniczne pułapkowanie. Wydaje się, że prezentowane w nim treści mogłyby być nieco lepiej uporządkowane, w szczególności metody immobilizacji kowalencyjnej powinny omawiać bardziej szczegółowo wykorzystywane w tym celu różne rodzaje reakcji chemicznych.

Następny rozdział (3.6) dotyczy ogni w enzymatycznych, w szczególności omawiane są parametry charakteryzujące wydajność takich źródeł energii. Szereg sformułowań oraz informacji zawartych w tym rozdziale jest mocno dyskusyjnych. Na przykład na stronie 60 Autorka pisze: "Miarą pracy elektrochemicznej jest moc...". Czy praca i moc to synonimy? Równanie 3.5 ($P_{cell} = E_{cell} \int Idt$) na pewno nie może być poprawne. Recenzent prosiłby również o wyjaśnienie, w jaki sposób Autorka upraszcza owo równanie do równania 3.6 (co się stało z całką po czasie?). " E_{cell} jest wartością teoretyczną i OCV ogniwa nigdy nie jest jej równy. Wynika to ze strat (IR_e) spowodowanych wolną kinetyką heterogenicznego transportu elektronów, oporów ohmowych i gradientów stężeń." Recenzent prosiłby o szczegółowe zdefiniowanie pojęć używanych w pracy, w szczególności wielkości E_{cell} , V_{cell} i OCV. Czy V_{cell} i OCV oznaczają tę samą wielkość? Tak można wnioskować z równania 3.7 ($E_C - E_A = V_{cell}$), ale kolejne zdanie zdaje się tę konkluzję podważać: "Rzeczywiste, mierzone napięcie ogniwa (V_{cell}) równe jest E_{cell} pomniejszonemu o nadnapięcie reakcji redoks (η), które dzieli się na nadnapięcie aktywacyjne (η_{act}), ohmowe (η_{ohm}) oraz stężeniowe (η_{conc}).". Wobec zmienności pojęć trudno ocenić, czy równanie 3.8 jest poprawne, czy nie ($V_{cell} = E_{cell} - \eta$). Autorka wprowadza też pojęcie nadnapięcia omowego. Czy jest ono równe wielkości IR_e ? A może $\sum IR_e$, co wydaje się wynikać z równania 3.7, choć i to nie jest pewne? Podane na str. 62 równanie 3.9 ($P_{cell} = IV_{cell}$) wydaje się pozostawać w sprzeczności ze wspomnianymi wcześniej równaniami 3.5 i 3.6.

W kolejnym rozdziale (3.7) mgr Majdecka dyskutuje zagadnienia związane z konstrukcją pełnych oraz hybrydowych bioogni w enzymatycznych. Opis jest poprawny i nie budzi większych zastrzeżeń.

Część literaturową kończy omówienie technik pomiarowych stosowanych w pracy, w tym w szczególności metody woltamperometrii cyklicznej. Opisując przebiegi krzywych woltamperometrycznych dla różnych enzymów oksydoredukcyjnych (str. 80) Doktorantka

pisze: "... szybkość obrotów enzymu nie musi wzrastać w sposób monotoniczny z siłą napędową – może to mieć istotne konsekwencje mechanistyczno-fizjologiczne i dlatego wymaga modelowania konkretnego procesu, często bardzo złożonego." Co Autorka ma na myśli pisząc o konsekwencjach mechanistyczno-fizjologicznych oraz jakiego modelowania to wymaga?

W rozdziale 3.8 mgr Majdecka omawia również sposób wyznaczania charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa. Opis jest bardzo lakoniczny i w zasadzie niewiele wyjaśnia. Dla osoby czytającej, niebędącej specjalistą w dziedzinie, zapewne należałoby podać wyjaśnienia jaka jest interpretacja fizyczna współczynnika kierunkowego prostoliniowego fragmentu charakterystyki prądowo-napięciowej, dlaczego zależność mocy od natężenia prądu ma w przybliżeniu kształt paraboliczny, jaka jest relacja pomiędzy oporem wewnętrznym ogniwa (czy wprowadzoną przez Autorkę wielkość R_e można z nim utożsamić?), a podłączonym oporem zewnętrznym w przypadku, gdy moc osiąga wartość maksymalną.

Podsumowując, część literaturowa pracy doktorskiej mgr Majdeckiej sprawia generalnie dobre wrażenie i stanowi rzetelne wprowadzenie do części badawczej. Co najwyżej można mieć pewne zastrzeżenia co do precyzji wypowiedzi, na co recenzent zwracał uwagę powyżej.

Na część badawczą pracy składają się rozdziały "Część eksperymentalna" (rozd. 4), "Wyniki badań" (rozd. 5) oraz "Dyskusja wyników i wnioski" (rozd. 6), które w sumie zajmują 69 stron.

W rozdziale 4 omawiana jest wykorzystywana aparatura naukowa oraz przedstawione zostały szczegóły procedur eksperymentalnych. Na stronie 82 mgr Majdecka opisuje procedurę odtleniania i natleniania roztworów. Czy wiadomo jakie było stężenie tlenu w roztworach przed i po odtlenianiu/natlenianiu? Czy było to w jakiś sposób wyznaczone/kontrolowane? Na stronie 83 czytamy, że jako podłoża elektrod w ogniwach stosowano krążki z materiałów węglowych o średnicy 2 cm i polu powierzchni 3.14 cm^2 . Jakie było geometryczne pole powierzchni elektrody będące w kontakcie z roztworem (czy równe 3.14 cm^2 , czy mniejsze?). Na Rys. 4.1 przydałaby się skala. Czy modyfikacja nanorurek węglowych grupami bifenyłowymi (rozd. 4.3) jest opisana w literaturze? Jeśli tak, należało podać odpowiedni odnośnik. W rozdz. 4.4.1 Doktorantka podaje procedurę otrzymywania katod z pojedynczą warstwą nanorurek węglowych. Co Autorka rozumie przez pojedynczą warstwę i skąd wie, że jest ona pojedyncza? Jaka jest grubość tej warstwy? Rozdział 4.4.2 omawia sposób inkorporacji enzymów w depozycie nanorurek węglowych.

Jaka jest ilość (ewentualnie aktywność) zainkorporowanych enzymów w przeliczeniu na masę nanorurek/pole powierzchni elektrody? Czy wiadomo w jaki sposób unieruchamiane są enzymy (mechaniczne pułapkowanie, adsorpcja na ściankach/końcach nanorurek, oddziaływanie z grupami bifenyłowymi)? W rozdziale 4.4.3 opisano nanoszenie kolejnych warstw nanorurek/enzymów. Jakie były grubości tych warstw?

W podrozdziale 5.1. mgr Majdecka przedstawia wyniki badań elektrochemicznych materiałów węglowych stosowanych następnie do konstrukcji bioogniw, w szczególności prezentuje krzywe woltamperometryczne w obecności $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Czy na Rys. 5.2D pokazano pierwszy cykl woltamperometryczny, czy kolejny? W Tabeli 5.1 przestawiono wartości wybranych parametrów elektrochemicznych układu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (mimo, iż w podpisie widnieje $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$) na różnych podłożach węglowych. Co oznaczają zamieszczone w tabeli wartości oporu? Brak na ten temat jakiegokolwiek dyskusji w tekście. Na str. 98 czytamy: "... dzięki zastosowaniu MWCNTs powierzchnia badanych elektrod znacznie się zwiększyła, co pozwoli na przyłączenie większej liczby cząsteczek enzymu na powierzchni elektrody oraz uzyskanie wyższych prądów katalitycznych".

Następnym krokiem w badaniach mgr Majdeckiej były pomiary woltamperometryczne elektrod modyfikowanych enzymami, odpowiednio lakazą, oksydazą bilirubinową oraz dehydrogenazą fruktozową. W przypadku lakazy wykazano, iż redukcja tlenu rozpoczyna się przy potencjale 0.6 V względem elektrody chlorosrebrowej, co jest wynikiem bardzo dobrym. Autorka przeprowadziła szereg pomiarów mających na celu uzyskanie możliwie najwyższych prądów katalitycznej redukcji tlenu, zmieniając m.in. rodzaj podłoża węglowego, ilość osadzonych nanorurek węglowych oraz ilość zaadsorbowanego enzymu. Badano również trwałość elektrod enzymatycznych sprawdzając ich parametry w czasie rzędu kilku dni. Autorka zauważyła również, iż osadzanie enzymu z roztworu wodno-etanolowego daje lepsze wyniki niż zastosowanie medium wodnego, tłumacząc to usuwaniem przez rozpuszczalnik organiczny zanieczyszczeń z preparatu enzymatycznego. Według Autorki po dodaniu etanolu widoczny był osad. Czy osad ten był usuwany z roztworu (np. przez odwirowanie)? Jak dodatek etanolu wpływa na aktywność lakazy?

W podobny sposób badano drugi z enzymów - oksydazę bilirubinową, uzyskując wyniki zbliżone do lakazy. Ciekawym wynikiem zaobserwowanym przez mgr Majdecką są zwiększone prądy katalitycznej redukcji tlenu przy wykorzystaniu jako materiału przewodzącego nanorurek węglowych modyfikowanych grupami bifenyłowymi. Autorka jednakże nie komentuje tego wyniku, ani nie podaje jego wyjaśnienia. Być może wynika to z ostrożności, gdyż w dalszej części pracy, przy omawianiu ogniwo tlenowo-cukrowych (rozd.

5.4), pozytywny efekt modyfikacji grupami bifenyłowymi się nie ujawnia. Komentarz taki wydaje się jednak potrzebny; pojawia się też pytanie o powtarzalność wyników eksperymentalnych.

Trzecim z badanych enzymów jest dehydrogenaza fruktozowa, która posłużyła w dalszej części pracy do konstrukcji anody bioogniwa paliwowego. Doktorantka wykazała, że utlenianie fruktozy rozpoczyna się przy potencjale -0.1 V względem elektrody chlorosrebrowej. Badania elektrod modyfikowanych tym enzymem są znacznie skromniejsze jeśli chodzi o ich zakres w porównaniu z badaniami dwóch poprzednich enzymów. Dlaczego?

Kolejny rozdział części badawczej (5.2) dotyczy ogniw niezawierających enzymów, a jedynie materiały węglowe i anodę cynkową. Autorka wyznaczała parametry skonstruowanych ogniw takie jak maksymalna moc oraz natężenie prądu i napięcie przy poborze maksymalnej mocy. Przykładowo, dla układu CC/MWCNTs (nanorurki na suknie węglowym) uzyskano wartości napięcia 0.55 V oraz gęstości prądu 1.8 mA/cm². Na podstawie tych danych można w prosty sposób wyliczyć gęstość mocy:

$$P = UI = 0.55V \cdot 1.8mA / cm^2 = 0.99mW / cm^2$$

Autorka podaje wartość 1.1 mW/cm². Gdzie tkwi przyczyna rozbieżności? W jaki sposób wyznaczone zostały poszczególne parametry, a w szczególności maksymalna gęstość mocy?

Nieco zaskakujące jest również, że dla różnych elektrod (CC, CP, CF) maksymalna gęstość mocy była uzyskiwana przy oporze zewnętrznym wynoszącym dokładnie 100 Ω. Jaka jest dokładność podawanej wartości oporu zewnętrznego?

W dalszej części rozdziału mgr Majdecka analizowała zachowanie ogniw przy cyklicznym obciążaniu oporami 2 i 1 kΩ oraz rejestrowała zależności napięcia ogniwa w czasie. Podobne pomiary zostały przeprowadzone dla układów zawierających nanorurki modyfikowane grupami bifenyłowymi.

Następny rozdział (5.3) omawia wyniki badań ogniw hybrydowych składających się z katody enzymatycznej (lakaza, oksydaza bilirubinowa) oraz anody cynkowej. Metodologia pomiarów jest analogiczna jak dla układów z poprzedniego rozdziału. Uzyskane parametry ogniw są znacząco lepsze w porównaniu do układów niezawierających enzymów, co jest oczywiście wynikiem bardzo pozytywnym. Mgr Majdecka wykazała, iż w przypadku lakazy najefektywniejszym układem jest elektroda z papieru węglowego z osadzonymi 9 warstwami nanorurek węglowych i zaadsorbowanym enzymem. Zakładając podobne zachowanie elektrod z oksydazą bilirubinową, odpowiednie ogniwa również badano w układzie 9 -warstwowym (oraz porównawczo w jednowarstwowym), uzyskując wyniki wyraźnie lepsze niż dla lakazy.

Bardzo ciekawym eksperymentem zaproponowanym przez Doktorantkę było przeprowadzenie prób zasilania czujnika katecholowego skonstruowanymi ogniwami hybrydowymi. W tym kontekście najlepszym ogniwem okazał się układ zawierający oksydazę bilirubinową z osadzonymi dziewięcioma warstwami nanorurek modyfikowanych grupami bifenyłowymi.

Kolejnym krokiem w badaniach mgr Majdeckiej było skonstruowanie pełnych ogniw tlenowo-cukrowych. W tym przypadku wykorzystywano badane już uprzednio katody z lakazą i oksydazą bilirubinową, oraz jako anodę elektrodę z zaadsorbowaną dehydrogenazą fruktozową. Co zrozumiałe, parametry uzyskanych ogniw były wyraźnie gorsze od ich hybrydowych odpowiedników, ale są to ograniczenia natury obiektywnej. Niestety nie obserwowano polepszenia wydajności ogniwa po modyfikacji nanorurek węglowych grupami bifenyłowymi. Problemem okazały się też napięcia generowane przez bioogniwa, które były zbyt niskie, aby wykorzystać je do zasilania czujnika katecholowego. Aby rozwiązać ten problem bioogniwa zawierające lakazę łączono szeregowo po dwa lub trzy, co wiązało się z kolejnymi trudnościami, które jednak Doktorantka dzielnie starała się przezwyciężać. Zastanawiające jest, dlaczego przy połączeniu szeregowym dwóch ogniw (str. 143-144, Rys. 5.38A) mierzony opór wewnętrzny jest taki sam jak dla pojedynczego ogniwa i wynosi równo 200 Ω . Czy rzeczywiście jest to prawda? Nachylenia odpowiednich charakterystyk prądowo-napięciowych wydają się znacząco różne. Czy krzywa moc-natężenie prądu oznaczona linią kropkowaną na Rys. 5.38A jest właściwą krzywą? Jest ona niepokojąco podobna do analogicznej zależności na Rys. 5.36 ogniwa zawierającego BOx.

Połączenie szeregowo dwóch ogniw nadal nie rozwiązywało problemu zbyt niskiego napięcia, dlatego kolejne próby przeprowadzono dla połączenia trzech źródeł prądu. Tym razem mgr Majdecka wykorzystywała ogniwa składające się z elektrod zbudowanych z sześciu warstw nanorurek/enzymu (w odróżnieniu od poprzednio badanych układów dziewięciowarstwowych). Autorka nie wyjaśnia w klarowny sposób czym podyktowana była taka zmiana. Tak skonstruowany układ trzech ogniw okazał się jednak zdolny do zasilania urządzenia zewnętrznego jakim był czujnik katecholu. Mimo istotnych ograniczeń stosowania takiego źródła prądu oceniam uzyskane przez mgr Majdecką wyniki jako znakomite. Bez wątplenia interesujące byłoby w tym kontekście zbadanie zachowania łączonych szeregowo ogniw zawierających oksydazę bilirubinową, ale wydaje się, że takich badań mgr Majdecka jeszcze nie przeprowadziła.

Pracę doktorską kończy czterostronicowe podsumowanie zatytułowane "Dyskusja wyników i wnioski", które grupuje najważniejsze osiągnięcia przedstawione w pracy. Autorka

pisze w nim m.in. "Coraz częściej bioogniwa wykorzystywane są jako alternatywne źródła energii, zasilające urządzenia elektroniczne, które wymagają do swej pracy niewielkiego poboru prądu". Abstrahując od tego, że takie zdanie nadaje się raczej do części literaturowej, a nie dyskusji wyników, recenzent prosiłby, aby Doktorantka podała przykłady zastosowań komercyjnych bioogniw do zasilania urządzeń elektronicznych.

Do głównych osiągnięć swojej pracy mgr Majdecka zalicza m.in. "... poprawienie kontaktu elektrycznego centrum aktywnego enzymu z elektrodą, przez zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych grupami bifenyłowymi". Jest to sformułowane chyba nieco na wyrost. Rzeczywiście zastosowanie modyfikacji nanorurek grupami bifenyłowymi poprawiło w niektórych przypadkach efektywność katalizy, ale Autorka w żaden sposób nie badała oddziaływań grup bifenyłowych z centrum aktywnym enzymu, ani przewodnictwa kontaktu enzym-nanorurka. Na stronie 149 Pani Majdecka pisze że "ogniwo zawierające na katodzie bifenyłowe nanorurki węglowe, wykazywało (...) wyższą stabilność w czasie pracy, co wiąże się z obserwowaną większą pojemnością katody i lepszym kontaktem elektrycznym centrum aktywnego enzymu z podłożem elektrodowym.". Recenzent prosiłby o wyjaśnienie, jak pojemność elektrody (katody) wpływa na stabilność pracy ogniwa.

Podsumowując, część badawczą pracy doktorskiej Pani Dominiki Majdeckiej oceniam bardzo wysoko, a uzyskane przez nią wyniki eksperymentalne uważam za znaczący wkład w rozwój dziedziny bioogniw paliwowych.

Na koniec chciałbym stwierdzić, że cała praca napisana jest piękną i poprawną polszczyzną, choć w tak długim tekście trudno oczywiście uniknąć pewnych błędów językowych, w tym błędów literowych. Recenzent zwrócił również uwagę na to, iż Doktorantka w co najmniej kilku przypadkach stosuje pisownię rozdzielną partykuły *nie* z imiesłowami przymiotnikowymi. Rada Języka Polskiego na III posiedzeniu plenarnym dn. 9 grudnia 1997 r. wydała uchwałę ortograficzną, która brzmi następująco: "Nie wykluczając zasadniczych zmian w przyszłości w polskiej ortografii, Rada Języka Polskiego podejmuje decyzję pozytywną co do łącznej pisowni *nie* z imiesłowami odmiennymi z dopuszczalnością świadomej pisowni rozdzielnej". Recenzent nie ma najmniejszych wątpliwości, iż mgr Majdecka pisownię rozdzielną stosowała w pełni świadomie oraz że jest to przejaw nonkonformizmu i manifestacja Jej osobistej wolności. Zapewne zależało Jej na podkreśleniu czynnościowego ("czasownikowego") znaczenia zaprzeczanych imiesłowów, co szczególnie wyraziście przejawia się na str. 14 (nie zawierające), 26 (nie zmodyfikowanych), 113 (nie przekraczające) oraz 121 i 126 (nie zawierającego).

Należy też podkreślić niezwykłą uczciwość Pani Dominiki Majdeckiej, która z własnej, nieprzymuszonej woli zdradziła recenzentowi, iż na Rys. 4.5, 4.6 oraz 4.7 strzałki oznaczające reakcję redukcji zaznaczone są niepoprawnie. Recenzent jest pod ogromnym wrażeniem postawy moralnej Doktorantki.

Wnioski końcowe

Po starannym zapoznaniu się z pracą doktorską Pani mgr Dominiki Majdeckiej oceniam, że cele pracy zostały określone precyzyjnie i przejrzysto, a zastosowana metodologia pozwoliła na ich pomyślną realizację. Rozprawa mgr Majdeckiej wpisuje się w nurt prowadzonych na całym świecie badań nad konstrukcją nowych źródeł energii, które jednocześnie są przyjazne dla środowiska. Oprócz oczywistego i niezwykle istotnego waloru aplikacyjnego, praca stanowi ważne osiągnięcie w zakresie badań podstawowych, w szczególności pozwala lepiej zrozumieć procesy przeniesienia ładunku w układach warstw biokatalitycznych. W mojej ocenie, głównym atutem rozprawy doktorskiej mgr Majdeckiej jest skonstruowanie działających bioogniw i wykazanie, iż mogą one zostać realnie wykorzystane do zasilania urządzeń elektronicznych. Jest to ogromne osiągnięcie i budzi mój nieskrywany podziw, szczególnie, że postawiony przez Autorkę cel był niezwykle ambitny i trudny. Praca doktorska przygotowana została bardzo dojrzałe, krytycznie i czyta się ją z prawdziwą przyjemnością. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż wyniki badawcze zawarte w rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w trzech publikacjach naukowych oraz jednym zgłoszeniu patentowym. Co więcej, Pani Majdecka jest współautorką kolejnych 9 artykułów o zbliżonej tematyce. Świadczy to o jej niezwyklej pracowitości oraz ponadprzeciętnej predyspozycji do pracy naukowej. Chciałbym podkreślić, iż podniesione w recenzji uwagi krytyczne mają charakter polemiczny. Ich celem jest zachęcenie do pogłębionej dyskusji podczas publicznej obrony i w żadnym wypadku nie wpływają one na moją bardzo wysoką ocenę całej pracy.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, iż praca doktorska spełnia wszelkie warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule z zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Pani Dominiki Majdeckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na wysoką ocenę merytoryczną pracy doktorskiej, nowatorskie rozwiązania i duże znaczenie aplikacyjne wnioskuję o jej wyróżnienie.





Warszawa, 6 marca 2017

dr hab. Maciej Mazur, prof. UW
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1
02-093 Warszawa

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Dominiki
Majdeckiej, pod tytułem " Projektowanie hybrydowych nanomateriałów
zawierających enzym do zastosowania w mikrobioogniwie paliwowym"**

Praca doktorska Pani mgr Dominiki Majdeckiej przedstawia innowacyjne wyniki badań dotyczące bioogniw paliwowych, które mogą być wykorzystane do zasilania urządzeń elektronicznych małej mocy. Podjęta przez mgr Majdecką tematyka jest niezwykle ważna, gdyż wpisuje się w prowadzone na całym świecie badania nad nowymi źródłami energii, które oprócz efektywności i niskiej ceny powinny być przyjazne dla środowiska naturalnego. Rozprawa doktorska ma charakter badań podstawowych, ale jej wyniki posiadają konkretny walor aplikacyjny.

Do najważniejszych osiągnięć mgr Dominiki Majdeckiej należy bez wątpienia zaliczyć skonstruowanie pełnych ogniw tlenowo-cukrowych i zademonstrowanie ich użyteczności do zasilania czujnika katecholowego. Praca Pani Majdeckiej jest rzadkim przykładem, gdy wyniki badań naukowych znajdują konkretne i realne zastosowanie.

Dorobek naukowy mgr Dominiki Majdeckiej jest bardzo znaczący i obejmuje dwanaście publikacji w bardzo dobrych periodykach naukowych o zasięgu światowym. Co więcej, jest ona współautorką jednego zgłoszenia patentowego.

Ze względu na powyższe wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Dominiki Majdeckiej.