

Załącznik 04

AUTOREFERAT

dr Łukasz Póttorak

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Wydział Chemii

Uniwersytet Łódzki



ŁÓDŹ 2021

*Dla mojej żony i córki.
Za waszą cierpliwość i wyrozumiałość.*

Tytuł osiągnięcia naukowego

Elektrochemiczne badania wybranych związków z grupę aminową na niemodyfikowanych oraz modyfikowanych spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz.

Spis treści

	Wykaz użytych skrótów.	strona 3
Dane osobowe	1. Imię i nazwisko.	strona 4
	2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.	strona 4
	3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.	strona 4
Opis osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego	4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.	strona 5
	4.1. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego.	strona 5
	4.2. Wstęp.	strona 10
	4.3. Cele badawcze dla osiągnięcia naukowego niniejszej pracy.	strona 17
	4.4. Aspekt badawczy 01 – Usystematyzowanie wiedzy dotyczącej szeroko pojętej modyfikacji spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz.	strona 20
	4.5. Aspekt badawczy 02 – Modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych polimerami w celu nadania im właściwości przesiewania molekularnego.	strona 28
	4.6. Aspekt badawczy 03 – Badanie zachowania wybranych białek na spolaryzowanych granicach cieczowych oraz ich międzyfazowe współosadzanie z materiałami na bazie krzemionki.	strona 35
	4.7. Aspekt badawczy 04 – Badania leków oraz substancji psychotropowych i odurzających na spolaryzowanych granicach cieczowych.	strona 40
	4.8. Perspektywy na przyszłość bazujące na badaniach wstępnych 05.	strona 49
	4.9. Podsumowanie.	strona 54
	4.10. Odnośniki.	strona 55
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.	strona 62	
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.	strona 72	
7. Inne kwestie dotyczące kariery naukowej.	strona 75	
8. Wskaźniki bibliometryczne.	strona 81	

Wykaz użytych skrótów

Tabela 1. Zestawienie skrótów użytych w niniejszym opracowaniu.

Skrót	Wyjaśnienie
ITIES	Interface between two immiscible electrolyte solutions
TMA ⁺	Kation czterometyloamonowy
TEA ⁺	Kation czteroetyloamonowy
TPrA ⁺	Kation czteropropyloamonowy
TBA ⁺	Kation czterobutyloamonowy
PEI	Polietylenoimina
PHMG	Poliheksametylenoguanidyna
PSS	Sulfonian polistyrenu
BTPPA ⁺	Kation bis(trifenylofosforanylideno)amonu
TPBCl ⁻	Anion tetrakis(4-chlorofenylo)boranu
FTO	Tlenek cyny domieszkowany fluorem (z ang.) fluorine-doped tin oxide
NPs	Nanocząstki (z ang.) nanoparticles
1,6-DAH	1,6-diaminoheksan
CA	Chlorek adipoilu
AP	Fosfataza kwaśna
Hb	Hemoglobina
TEOS	Tetraetoksylian
CNT	Nanorurki węglowe (z ang.) carbon nanotubes
3DP	Druk 3D (z ang.) 3D printing
GA	Galamina
SA	Sukcylinocholina
AC	Acetylokarnityna

1. Imię i nazwisko	
Łukasz Półtorak	

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2.1. Doktor nauk chemicznych	
Miejsce uzyskania dyplomu	Uniwersytet Lotaryński, Francja (Universite de Lorraine, France)
Rok rozpoczęcia doktoratu	2012
Rok obrony doktoratu	2015
Tytuł rozprawy doktorskiej w języku francuskim	„Modification électrochimique de l’interface liquide-liquide avec de la silice mésoporeuse.”
Tytuł rozprawy doktorskiej w języku angielskim	“Electrochemical modification of the liquid-liquid interface with mesoporous silica.”
Opiekun naukowy	dr hab. Gregoire Herzog
Promotor	dr hab. Alain Walcarius (Directeur de recherche)
2.2. Magister chemii	
Miejsce uzyskania dyplomu	Uniwersytet w Białymstoku, Polska
Rok rozpoczęcia studiów magisterskich	2010
Rok obrony tytułu magistra	2012
Tytuł pracy magisterskiej:	„Równowagi kwasowo-zasadowe pomiędzy dwuwarstwą lipidową a roztworem elektrolitu.”
Tytuł pracy magisterskiej w języku angielskim	„Acid-base equilibria between lipid bilayer and electrolyte solution.”
Opiekun naukowy	dr hab. Monika Naumowicz
Promotor	prof. Zbigniew Figaszewski
2.3. Licencjat chemii	
Miejsce uzyskania dyplomu	Uniwersytet w Białymstoku, Polska
Rok rozpoczęcia studiów licencjackich	2007
Rok obrony tytułu licencjata	2010
Tytuł pracy licencjackiej:	„Zanieczyszczenie środowiska morskiego związkami cyny.”
Tytuł pracy licencjackiej w języku angielskim	„Sea environment pollution with tin compounds.”
Opiekun naukowy/promotor	dr hab. Barbara Leśniewska

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Nr	Przedział czasowy	Stanowisko	Miejsce zatrudnienia
3.1.	Od 02.2019 do chwili obecnej	Adiunkt naukowy	Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Polska.
3.2.	Od 11.2018 do 12.2019	Naukowiec wizytujący	Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Holandia.
3.3.	Od 11.2015 do 10.2018	Post-doc	Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Holandia.
3.4.	Od 10.2012 do 10.2015	Naukowiec / Student PhD	Faculty of Sciences and Technologies, University of Lorraine, Francja.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

4.1. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	
H1	
L. Poltorak, A. Gamero-Quijano, G. Herzog, A. Walcarius, Decorating soft electrified interfaces: From molecular assemblies to nano-objects, Applied Materials Today, 9 (2017) 533-550.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor**	8.352
Opis wkładu	(i) współtwórca tematyki pracy przeglądowej; (ii) przygotowanie konceptu pracy przeglądowej (50%); (iii) zebranie, analiza oraz usystematyzowanie 50% literatury naukowej; (iv) przygotowanie wstępu, materiałów dodatkowych, trzech rozdziałów oraz wniosków; (v) znaczący udział w recenzji wewnętrznej; (vi) znaczący udział w przygotowaniu odpowiedzi na recenzję zewnętrzną.
H2	
K. Kowalewska, K. Sipa, A. Leniart, S. Skrzypek, L. Poltorak*, Electrochemistry at the liquid-liquid interface rediscovers interfacial polycondensation of nylon-6,6, Electrochemistry Communications 115 (2020) 106732.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor**	4.333
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iii) uzyskanie finansowania; (iv) nadzorowanie pracy pani K. Kowalewskiej; (v) przeprowadzenie wstępnych prac eksperymentalnych; (vi) częściowa analiza danych; (vii) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (viii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (ix) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (x) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H3	
P. Borgul, K. Rudnicki, L. Chu, A. Leniart, S. Skrzypek, E.J.R. Sudholter, L. Poltorak*, Layer-by-layer (LbL) assembly of polyelectrolytes at the surface of a fiberglass membrane used as a support of the polarized liquid-liquid interface, Electrochimica Acta 363 (2020) 137215	
Punkty MNiSW	100
Impact factor**	6.215
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) zainicjowanie współpracy naukowej; (iii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iv) uzyskanie finansowania; (v) przeprowadzenie części prac eksperymentalnych; (vi) analiza części danych; (vii) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (viii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (ix) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (x) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H4	

L. Poltorak* , N. van der Meijden, Stijn Oonk, E.J.R. Sudhölter, M. de Puit, Acid phosphatase behaviour at an electrified soft junction and its interfacial co-deposition with silica, <i>Electrochemistry Communications</i> , 94 (2018) 27-30.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor**	4.333
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iii) prace eksperymentalne (50%); (vi) nadzorowanie pracy pani N. van der Meijden; (v) analiza danych; (vi) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (vii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (viii) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (ix) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H5	
L. Poltorak* , N. van der Meijden, S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter, M. de Puit, Co-deposition of silica and proteins at the interface between two immiscible electrolyte solutions, <i>Bioelectrochemistry</i> 134 (2020) 107529.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor**	4.722
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iii) prace eksperymentalne (70%); (vi) nadzorowanie pracy pani N. van der Meijden; (v) analiza danych; (vi) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (vii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (viii) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (ix) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H6	
L. Poltorak* , E.J.R. Sudholter, M. de Puit, Electrochemical cocaine (bio)sensing. From solid electrodes to soft junctions, <i>Trends in Analytical Chemistry</i> , 114 (2019) 48-55.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor**	9.801
Opis wkładu	(i) pomysłodawca tematyki pracy przeglądowej; (ii) przygotowanie konceptu pracy przeglądowej; (iii) zebranie, analiza oraz usystematyzowanie literatury naukowej; (iv) przygotowanie „review proposal”; (v) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (vi) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (vii) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (viii) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H7	
L.Poltorak* , I. Eggink, M. Hoitink, E.J.R. Sudhölter, M. de Puit, Electrified soft interface as a selective sensor for cocaine detection in street samples, <i>Analytical Chemistry</i> , 90 (2018) 7428-7433.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor**	6.785
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) nawiązanie współpracy naukowej; (iii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iv) wykonanie większości prac eksperymentalnych; (v) nadzorowanie pracy pani I. Eggink; (vi) analiza danych; (vii) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (viii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (ix) przygotowanie dokumentacji wymaganej

	przez wydawnictwo; (x) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H8	
L. Poltorak*, K. Rudnick, V. Kolivošková, T. Sebechlebská, P. Krzyczmonik, S. Skrzypek, Electrochemical study of ephedrine at the polarized liquid-liquid interface supported with a 3D printed cell, Journal of Hazardous Materials, 402 (2021) 123411.	
Punkty MNiSW	200
Impact factor**	9.038
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) zainicjowanie współpracy naukowej; (iii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iv) uzyskanie finansowania; (v) przeprowadzenie większości prac eksperymentalnych; (vi) analiza danych; (vii) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (viii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (ix) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (x) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H9	
L. Poltorak*, E.R.J. Sudhölter, L. C. P. M de Smet, Effect of charge of quaternary ammonium cations on lipophilicity and electroanalytical parameters: Task for ion transfer voltammetry, Journal of Electroanalytical Chemistry, 796, 2017, 66-74.	
Punkty MNiSW	70
Impact factor**	3.807
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iii) przeprowadzenie prac eksperymentalnych; (iv) analiza danych; (v) przygotowanie pierwszej wersji publikacji; (vi) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (vii) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (viii) nadzorowanie i odpowiedź na recenzję zewnętrzną.
H10	
V. Lakshminarayanan, L. Poltorak*, D. Bosma, E.J.R. Sudhölter, J. van Esch and E. Mendes*, Locally pH controlled and directed growth of supramolecular gel microshapes using electrocatalytic nanoparticles, Chemical Communications 55 (2019) 9092-9095.	
Punkty MNiSW	200
Impact factor**	5.996
Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) zainicjowanie współpracy naukowej; (iii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iv) przeprowadzenie 50% prac eksperymentalnych; (v) częściowa analiza danych; (vi) nadzorowanie pracy pana V. Lakshminarayanan; (vii) przygotowanie 50% pierwszej wersji publikacji; (viii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (ix) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (x) nadzorowanie i odpowiedź (50%) na recenzję zewnętrzną.
H11	
V. Lakshminarayanan, L. Poltorak*, E.J.R. Sudhölter, E. Mendes, J. van Esch, Electrochemically assisted hydrogel deposition, shaping and detachment, Electrochimica Acta 350 (2020) 136352.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor**	6.215

Opis wkładu	(i) pomysłodawca badań naukowych; (ii) zainicjowanie współpracy naukowej; (iii) przygotowanie konceptu oraz metodologii badań; (iv) przeprowadzenie 50% prac eksperymentalnych; (v) częściowa analiza danych; (vi) nadzorowanie pracy pana V. Lakshminarayanan; (vii) przygotowanie 50% pierwszej wersji publikacji; (viii) nadzorowanie recenzji wewnętrznej; (ix) przygotowanie dokumentacji wymaganej przez wydawnictwo; (x) nadzorowanie i odpowiedź (50%) na recenzję zewnętrzną.
--------------------	--

* Autor korespondencyjny.

** Impact factor z roku 2019.

Kwestie istotne

W tym rozdziale poruszę kilka istotnych kwestii, niekoniecznie bezpośrednio związanych z tematem omawianej pracy naukowej. Chciałbym zachęcić czytelnika niniejszej rozprawy do zapoznania się z poniższymi kwestiami, które towarzyszą mi na co dzień w życiu zawodowym.

1. Spolaryzowane granice cieczowe = sensory do prostej i szybkiej analizy amin.
2. Odkrycie i wdrożenie komercyjnego zastosowania spolaryzowanych granic cieczowych przyczyni się do wzrostu zainteresowania tą tematyką w środowisku naukowym.
3. Kolejny aspekt, który przyczyni się do wzrostu zainteresowania spolaryzowanymi granicami cieczowymi w środowisku akademickim jest czysto techniczny. Na rynku nie ma komercyjnie dostępnych układów badawczych. Proste sposoby pozwalające na tworzenie takich układów badawczych zostały opisane w tej pracy.
4. Życie rodzinne, prywatne i praca naukowa wymagają nieustannych kompromisów.
5. Podróże naukowe powinny być nieodłączną częścią rozwoju każdego naukowca. Dużo wysiłku wkładam w rozpowszechnianie tego poglądu wśród studentów, którzy często nie wykorzystują danych im możliwości.
6. Nauki ścisłe opierają się na przekazie informacji. Jako środowisko naukowe musimy nieustannie pracować nad ulepszeniem środków wzajemnej komunikacji często zaczynając od lokalnego podwórka.
7. Obowiązki administracyjne spowalniają postęp naukowy. Nie przyzwyczajajmy się do statusu *quo*. Nie bójmy się głośno mówić o potrzebnych zmianach. Przykładem jest niejasny (dowolnie interpretowany) system procentowej oceny wkładu autorskiego w dzieło naukowe.
8. Innowacja jest mieszanką nieustannego wychodzenia ze strefy komfortu, podnoszenia swoich kwalifikacji i umiejętności, zdobywania nowej wiedzy, nauki nowych technologii, rozbudowanej sieci kontaktów a także odrobiny szczęścia i przypadku.
9. Nauka ma wiele imion. Nauka to zespół, a nie „ja”. Mentoring naukowców na początkowym etapie kariery naukowej jest kluczem do rozwoju naszej społeczności.
10. *„Wybierz pracę, którą kochasz a nie będziesz musiał pracować ani jednego dnia w swoim życiu.”*

Konfucjusz (551 – 479 p.n.e)

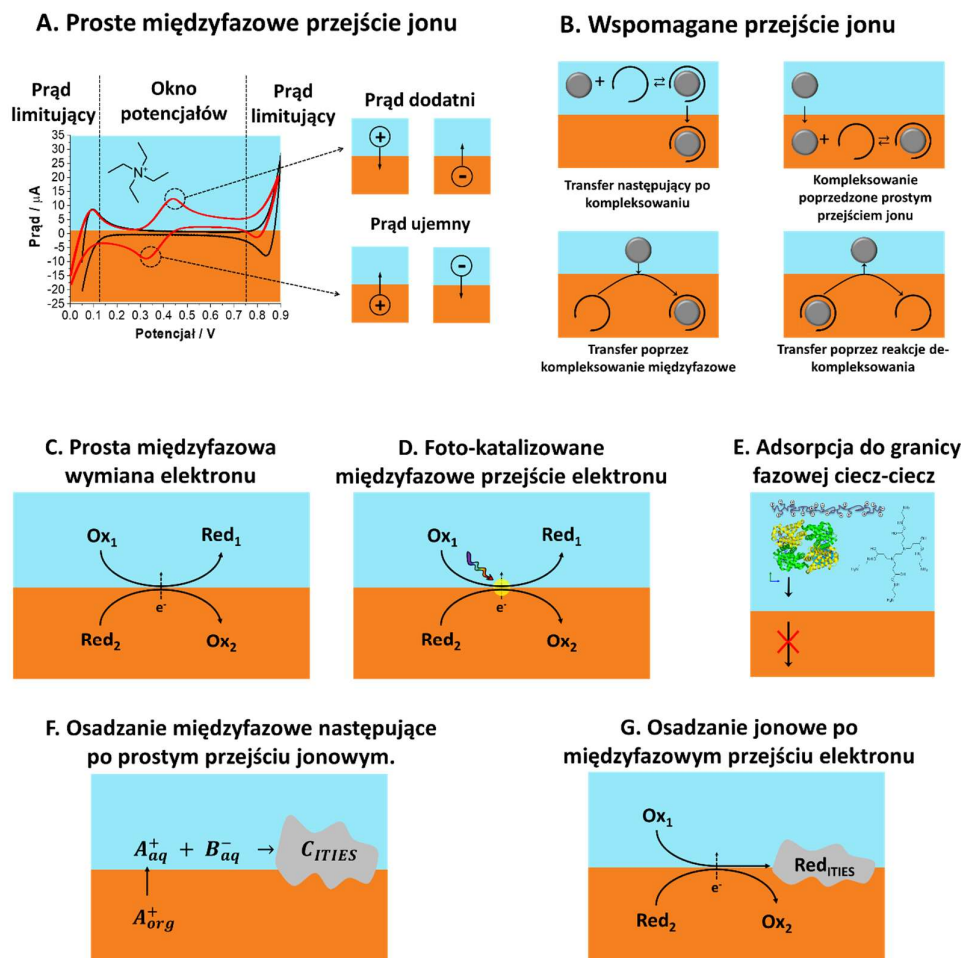
11. *“Wymagajcie od siebie nawet gdyby inni od Was nie wymagali”*

Jan Paweł II (1920 – 2005)

4.2. Wstęp

W naukach elektrochemicznych granice fazowe typu ciecz-ciecz znane są przede wszystkim jako (z ang.) the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES). Systemy te powstają w wyniku połączenia dwóch niemieszających się ze sobą roztworów o idealnie zerowej, a w praktyce minimalnej wzajemnej rozpuszczalności.¹⁻³ ITIES w odpowiednich warunkach fizykochemicznych może ulec polaryzacji. Przykładami układów polaryzowalnych są wodne roztwory wysoce hydrofilowych soli (np. chlorek sodu, siarczan litu, siarczan magnezu) pozostające w kontakcie z (i) roztworami wysoce hydrofobowych soli (np. tetrakis(4-chlorofenylo)boranu tetradodecyloamoni) rozpuszczonych w rozpuszczalniku niemieszalnym z wodą, który zapewnia przynajmniej częściową dysocjację tej soli (np. 1,2-dichloroetan, nitrobenzen – rozpuszczalniki o względnie wysokiej wartości stałej dielektrycznej)⁴ lub (ii) hydrofobową cieczą jonową (np. tetrakis(pentafluorofenylo)boran trihexylotetradecylofosfoniowy).⁵ Z elektrochemicznego punktu widzenia spolaryzowane granice fazowe typu ciecz-ciecz posiadają szereg wyjątkowych właściwości, do których niewątpliwie należy zaliczyć:

- brak defektów, chropowatości, preferencyjnych miejsc zarodkowych – właściwości te umożliwiają przeprowadzenie badań podstawowych oraz wynikające z nich zrozumienie elektrochemicznie kontrolowanych procesów zarodkowania nano-objektów;
- samoistna odnawialność oraz brak możliwości zarysowania – w przeciwieństwie do elektrod stałych używanych do zastosowań elektroanalitycznych ITIES nie wymaga polerowania oraz nie ulega pasywacji;
- wysoka modularność – właściwość pozwalająca na stosunkowo proste kontrolowanie wymiarów oraz kształtów granic fazowych typu ciecz-ciecz w przedziale od nm do >cm (z reguły wymiary te definiowane są przez odpowiednio dobrane naczynia reakcyjne/układy pomiarowe lub przy pomocy odpowiednich środków powierzchniowo czynnych);



Rysunek 1. Możliwe mechanizmy reakcji elektrochemicznych związane z przejściem ładunku (jonu lub elektronu) przez spolaryzowaną granicę fazową typu ciecz-ciecz. Szczegóły opisano w tekście. Opracowanie własne.

- możliwość polaryzacji – odpowiednio dobrany skład chemiczny dwóch niemieszających się ze sobą roztworów pozwala na jonową polaryzację granic fazowych typu ciecz-ciecz, w wyniku której zarówno po stronie fazy wodnej jak i po stronie fazy organicznej następuje segregacja ładunków tworzących dwie podwójne warstwy elektryczne (z ang.) two back-to-back diffuse electric double layers;
- przejście ładunku przez granicę faz ciecz-ciecz – badania elektrochemiczne skupiające się na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz nie są ograniczone międzyfazowym przeniesieniem elektronu. W praktyce, systemy bazujące na ITIES odnoszą się przede wszystkim do międzyfazowego przenoszenia jonów (np. elektrochemicznie kontrolowane przejście kationu z

fazy wodnej do fazy organicznej) bezpośrednio rejestrowanego jako prądy faradajowskie. Procesy te możemy badać z wykorzystaniem wszystkich dostępnych metod elektroanalitycznych;

- elektrochemiczna kontrola syntezy materiałów będących wynikiem reakcji zachodzących na „miękkich” granicach cieczowych – wieloaspektowa asymetryczność granic fazowych typu ciecz-ciecz pozwala na rozdzielnie reagentów bazując na ich powinowactwie do różnych faz.

Teoretyczne aspekty związane z elektrochemią spolaryzowanych granic cieczowych zostały opisane w wielu interesujących pracach przeglądowych dostępnych przede wszystkim w języku angielskim.^{4,6} Istnieje także opracowanie poruszające tematykę spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz w języku polskim.⁷ Co więcej, wiele aspektów podstawowych związanych z polaryzowalnymi granicami cieczowymi do dnia dzisiejszego pozostaje kwestią toczącej się debaty naukowej.⁸ Praca [H1] jest wynikiem analizy literatury, po której stwierdziłem iż brak jest opracowania, które w sposób treściwy zestawia szeroko pojęte metody oraz mechanizmy modyfikowania spolaryzowanych granic cieczowych. Procesy zachodzące na ITIES, których przebieg można kontrolować elektrochemicznie, opisałem w pracy [H1]. Mechanizmy te dodatkowo zestawiałem na **Rys. 1** niniejszego opracowania.

Pierwszym omawianym przeze mnie procesem zachodzącym na ITIES jest proste międzyfazowe przejście jonu (**Rys. 1A**). Może ono zajść w przypadku, gdy w skład jednej z faz (np. fazy wodnej) tworzącej spolaryzowaną granicę cieczową wchodzi, oprócz elektrolitu podstawowego, związek ulegający jonizacji (np. amina pierwszorzędowa) lub posiadający trwale naładowaną grupę funkcyjną (np. amina czwartorzędowa). W wyniku przyłożenia odpowiedniej wartości różnicy potencjału Galwaniego możemy przenieść ten jon z fazy początkowej do fazy sąsiedniej. Z reguły, dla małych związków obdarzonych ładunkiem, które nie ulegają adsorpcji do granic cieczowych, przejścia międzyfazowe są odwracalne. Proste międzyfazowe przejście jonu można zarejestrować jako prąd faradajowski z wykorzystaniem np. woltamperometrii cyklicznej (w środowisku naukowym skupiającym się na badaniach ITIES znanej jako woltamperometria przenoszenia jonu).⁹ Sygnały prądowe przedstawione dla woltamperogramu cyklicznego, zaznaczonego kolorem czerwonym na **Rys. 1A** pochodzą od międzyfazowego przejścia jonu tetraetyloamonowego (TEA^+) z fazy

wodnej do fazy organicznej (prądy dodatnie) oraz z fazy organicznej do fazy wodnej (prądy ujemne). Zależność pomiędzy przykładaną (lub rejestrowaną) różnicą potencjału Galwaniego a aktywnością jonu TEA⁺ w obu fazach można opisać przy pomocy zmodyfikowanego równania Nernsta:⁴

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi = \Phi^{aq} - \Phi^{org} = \Delta_{org}^{aq} \Phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{org}}{a_i^{aq}} \right) \quad (1)$$

gdzie $\Delta_{org}^{aq} \Phi$ to różnica potencjałów Galwaniego przykładana lub mierzona przy pomocy potencjostatu/galwanostatu; Φ^{aq} to potencjał fazy wodnej; Φ^{org} to potencjał fazy organicznej; R odpowiada stałej gazowej (8,31 J·mol⁻¹·K⁻¹); F odpowiada stałej Faradaya (96500 C·mol⁻¹); T odpowiada wartości temperatury wyrażonej w K; z_i to ładunek jonu i przechodzącego przez granicę fazową typu ciecz-ciecz; a_i^{org} to aktywność jonu i w fazie organicznej, a_i^{aq} to aktywność jonu i w fazie wodnej; $\Delta_{org}^{aq} \Phi_i^0$ to standardowy potencjał Galwaniego dla międzyfazowego przejścia jonu i .

$\Delta_{org}^{aq} \Phi_i^0$ można powiązać ze standardową energią Gibbsa dla międzyfazowego przejścia jonu i zgodnie z wzorem:

$$\Delta_{org}^{aq} G_i^0 = \frac{\Delta_{org}^{aq} \Phi_i^0}{z_i F} \quad (2)$$

Kolejny proces zachodzący na ITIES to wspomagane przenoszenie jonu (**Rys. 1B**). W wyniku wprowadzenia do układu bazującego na ITIES substancji wykazujących powinowactwo (np. jonofory) do badanych związków (np. małe jony nieorganiczne) istnieje możliwość przeprowadzenia elektrochemicznie kontrolowanej wspomaganej reakcji międzyfazowego przeniesienia jonu. Dla tego typu układów można wyróżnić cztery mechanizmy: (i) kompleksowanie w jednej z faz, po którym następuje elektrochemicznie kontrolowane przeniesienie kompleksu do fazy sąsiedniej; (ii) międzyfazowe proste przejście jonowe, a w jego następstwie reakcja kompleksowania; (iii) międzyfazowe przejście jonowe następujące w wyniku reakcji kompleksowania na granicy cieczowej oraz (iv) międzyfazowe przejście jonowe zachodzące w wyniku elektrochemicznie kontrolowanej międzyfazowej reakcji dekompleksowania.^{10,11} Wspomagane przeniesienie jonu możemy opisać na przykładnie bazującym na następujących założeniach (od a do e):

a – Wspomagane przeniesienie jonu zachodzi w wyniku odwracalnej reakcji kompleksowania o stechiometrii 1:1:



gdzie M jest jonem o ładunku z ulegającym reakcji kompleksowania z ligandem L dając kompleks ML .

b – Przykładana różnica potencjałów Galvaniego wpływa tylko na aktywność jonu M oraz kompleksu ML w fazie wodnej oraz w fazie organicznej:

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{M^z}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{M^z}^{org}}{a_{M^z}^{aq}} \right) \quad (4)$$

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{ML^z}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{ML^z}^{org}}{a_{ML^z}^{aq}} \right) \quad (5)$$

c – Dla równania (3) możemy zdefiniować potencjał niezbędny do wytworzenia kompleksu ML :

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{M/ML^z}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{ML^z}^{org}}{a_{M^z}^{aq} a_L^{org}} \right) \quad (6)$$

d – Równowagi następujących reakcji muszą zostać ustalone:



Dla równań (7) oraz (8) możemy zdefiniować wyrażenia dla stałych tworzenia kompleksów:

$$\beta_{aq} = \frac{a_{ML^z}^{aq}}{a_{M^z}^{aq} a_L^{aq}} \quad (9)$$

$$\beta_{org} = \frac{a_{ML^z}^{org}}{a_{M^z}^{org} a_L^{org}} \quad (10)$$

e – Międzyfazowe przejście cząsteczek ligandu powinno być niezależne od przykładanej różnicy potencjałów Galvaniego:



Dla reakcji (11) możemy zdefiniować stałą podziału:

$$K_D = \frac{a_{L_{org}}}{a_{L_{aq}}} \quad (12)$$

Rekombinacja równań (4) – (12) daje szereg wyrażeń definiujących standardowe różnice potencjałów Galvaniego tworzenia kompleksu ML .

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi_{ML^z}^0 = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{M^z}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_D \beta_{org}}{\beta_{aq}} \quad (13)$$

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi_{M/ML^z}^0 = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{M^z}^0 - \frac{RT}{F} \ln \beta_{org} \quad (14)$$

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi_{M/ML^z}^0 = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{ML^z}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_D}{\beta_{aq}} \quad (15)$$

Równania (13) – (15) mogą zostać użyte do opisu mechanizmu reakcji warunkowanych przez wspomagane przejście jonowe.

Na ITIES może zachodzić również międzyfazowe przejście elektronu (**Rys. 1C**). W obecności dwóch układów redoks o różnych standardowych potencjałach redukcji, z których każdy wykazuje powinowactwo tylko do jednej z faz tworzących ITIES, może nastąpić elektrochemicznie kontrolowane międzyfazowe przeniesienie ładunku w postaci elektronu. Przykładem takiego mechanizmu może być przeniesienie elektronu z cząsteczki ferrocenu rozpuszczonej w fazie organicznej (ferrocen ulega utlenieniu do jonu ferroceniowego) do fazy wodnej w której następuje redukcja kompleksu heksacyjanożelazianu (II) do heksacyjanożelazianu (III).¹² Przejście elektronu przez spolaryzowane granice fazowe typu ciecż-ciecż przedstawiono na **rys. 1C, 1D** oraz **1G**. Z reguły, reakcje tego typu zachodzą pomiędzy donorem elektronów rozpuszczonym w fazie organicznej a cząsteczkami chemicznymi ulegającymi redukcji w fazie wodnej:¹³

$$Ox_1^{aq} + Red_2^{org} \leftrightarrow Ox_2^{org} + Red_1^{aq} \quad (16)$$

Równanie analogiczne do równania Nernsta dla międzyfazowego przejścia elektronów dla reakcji (16) przyjmuje następującą postać:

$$\Delta_{org}^{aq} \Phi = \Phi^{aq} - \Phi^{org} = \Delta_{org}^{aq} \Phi_{el}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox,2}^{org} a_{Red,1}^{aq}}{a_{Ox,1}^{aq} a_{Red,2}^{org}} \right) \quad (17)$$

gdzie a_{Ox}^{org} or a_{Red}^{aq} definiuje się jako aktywności form utlenionych oraz zredukowanych związków chemicznych rozpuszczonych w fazie organicznej lub w fazie wodnej; n odpowiada ilości elektronów biorących udział w reakcji redoks; $\Delta_{org}^{aq} \Phi_{el}^0$ to standardowy potencjał Galvaniego dla międzyfazowego przejścia elektronu, którego zależność ze standardową energią Gibbsa międzyfazowego przejścia elektronu opisuje równanie:

$$\Delta_{org}^{aq} G_{el}^0 = \frac{\Delta_{org}^{aq} \Phi_{el}^0}{nF} \quad (18)$$

Kolejnym omawianym przeze mnie procesem jest foto-katalizowane międzyfazowe przejście elektronu (**Rys. 1D**). Modyfikacja ITIES nano-objektami wykazującymi właściwości foto-katalityczne w obecności donora lub akceptora elektronów (z reguły pochodnych ferrocenu) rozpuszczonych w fazie organicznej oraz odpowiednio akceptora lub donora akceptorów z fazy wodnej pozwala na rejestrowanie foto-prądów będących wynikiem międzyfazowego przejścia elektronów.^{14,15}

Elektrochemicznie kontrolowaną adsorpcję makromolekuł do spolaryzowanych granic cieczowych przedstawiłem na **Rys. 1E**. Makrocząsteczki (np. białka, polielektrolity, dendrymery) obdarzone ładunkiem mogą ulec adsorpcji do granic fazowych typu ciecz-ciecz w wyniku przykładanej różnicy potencjałów Galvaniego. Do śledzenia procesów adsorpcyjnych zachodzących na spolaryzowanych granicach cieczowych wykorzystuje się metody woltamperometryczne oraz metody bazujące na rejestracji krzywych elektrokapilarnych.^{16,17}

Modyfikacja spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz (**Rys. 1F**) wynikająca z międzyfazowego przejścia jonowego jest kolejnym procesem zachodzącym na ITIES. Asymetria granic cieczowych umożliwia rozdzielanie substratów reakcji o różnym powinowactwie do dwóch faz tworzących granicę fazową typu ciecz-ciecz. W przypadku niniejszego mechanizmu, proste przeniesienie jonu z jednej do drugiej fazy skutkuje reakcją w wyniku której materiał osadza się na granicy cieczowej.¹⁸

Ostatnim omawianym przeze mnie mechanizmem jest modyfikacja spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz wynikająca z międzyfazowego przejścia elektronu (**Rys. 1G**). Przykładem reakcji kontrolowanych w ten sposób jest elektrochemiczna redukcja prekursora nano-cząstek metalicznych (np. AuCl_4^-) rozpuszczonych w fazie wodnej przez związki będące donorami elektronów (np. dekametylferrocen) z fazy organicznej.¹⁸

4.3. Cele badawcze dla osiągnięcia naukowego niniejszej pracy.

Głównym celem moich badań naukowych było opracowanie nowych materiałów oraz innowacyjnych rozwiązań dla chemii analitycznej, które opierają się na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz oraz elektrochemicznie kontrolowanych reakcjach międzyfazowego przenoszenia związków chemicznych posiadających ugrupowania aminowymi (aminy pierwszo, drugo, trzecio i czwartorzędowe). Praca ta składa się z dwóch głównych nurtów: **(i)** modyfikacja granic cieczowych mających na celu nadanie nowych właściwości dla ITIES i **(ii)** analityczne przebadanie związków zawierających w swojej strukturze grupę aminową. W swoich badaniach często starałem łączyć się punkt **(i)** z punktem **(ii)** mając na uwadze zagadnienia o dużym znaczeniu aplikacyjnym. Poniżej zestawilem badane aspekty naukowe oraz powiązane z nimi cele badawcze.

Aspekt badawczy 01. Usystematyzowanie wiedzy dotyczącej szeroko pojętej modyfikacji spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz [H1].

- Sklasyfikowanie międzyfazowych reakcji osadzania materiałów, mechanizmów warunkujących te reakcje oraz rodzajów modyfikatorów wpływających na właściwości oraz zastosowanie ITIES.
- Opisanie ITIES modyfikowanych samo-organizującymi się związkami chemicznymi, nano-objektami metalicznymi, nano-objektami węglowymi, polimerami oraz krzemionką, jak również zminiaturyzowanymi nośnikami granic fazowych typu ciecz-ciecz.
- Opisanie potencjalnych zastosowań zmodyfikowanych ITIES.
- Nakreślenie kierunków badań eksperymentalnych oraz wyzwań przed którymi stoi dział elektrochemii zajmujący się spolaryzowanymi granicami cieczowymi.

Aspekt badawczy 02. Modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych polimerami w celu nadania im właściwości przesiewania molekularnego [H2, H3].

- Zbadanie możliwości elektrochemicznego kontrolowania polikondensacji międzyfazowej na przykładzie nylonu-6,6 powstającego w wyniku reakcji 1,6-diaminoheksanu z chlorkiem adypoiłu.
- Zbadanie wpływu pH fazy wodnej, stężenia reagentów oraz miniaturyzacji ITIES na rejestrowane sygnały elektrochemiczne.

- Analiza właściwości przesiewania molekularnego filmów poliamidowych wytworzonych na ITIES z wykorzystaniem amin czwartorzędowych.
- Zbadanie międzyfazowego zachowania wybranych polielektrolitów (sulfonian polistyrenu, polietylenoiminy oraz poliheksametyleno guanidyny) na ITIES.
- Modyfikacja ITIES z wykorzystaniem membran z włókna szklanego oraz membran z włókna szklanego, których powierzchnie modyfikowano polielektrolitami (sulfonian polistyrenu, polietylenoiminy oraz poliheksametylenoguanidyny) w oparciu o technikę nanoszenia warstwa po warstwie.
- Charakterystyka zmodyfikowanych membran z wykorzystaniem technik elektrochemicznych, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii sił atomowych.
- Przebadanie wpływu grubości oraz ładunku terminującego multiwarstwy polielektrolitów na właściwości przesiewania molekularnego zmodyfikowanych ITIES.

Aspekt badawczy 03. Badanie zachowania wybranych białek na spolaryzowanych granicach cieczowych oraz ich międzyfazowe współosadzanie z materiałami na bazie krzemionki [H4, H5].

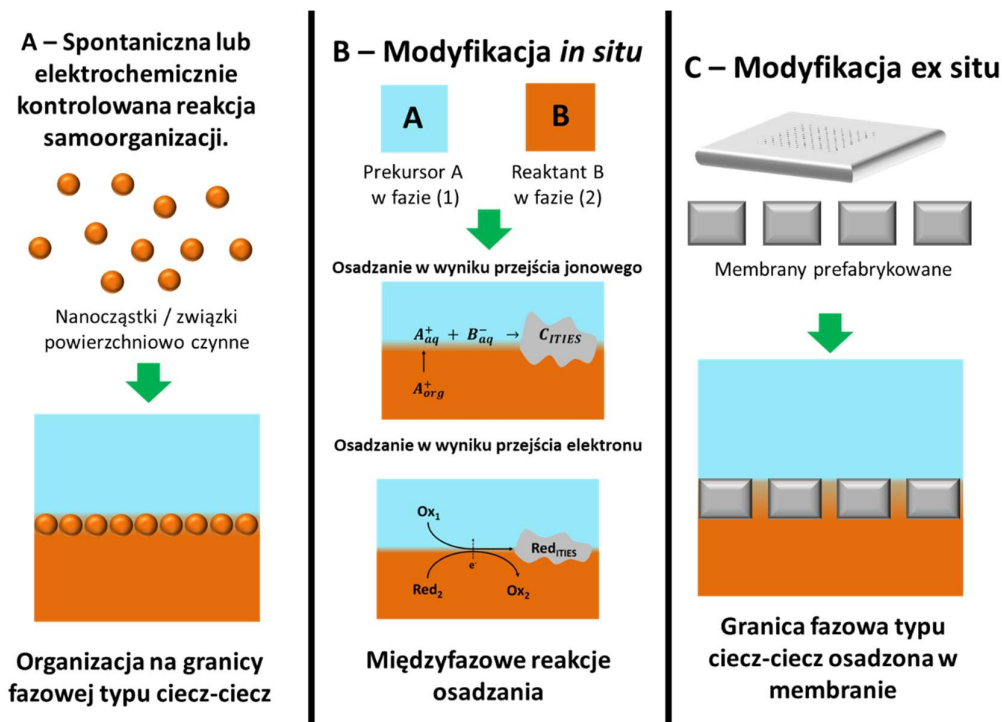
- Elektrochemiczne badanie zachowania trzech białek (fosfatazy kwaśnej, alfa-amylazy, hemoglobiny) na ITIES.
- Zbadanie mechanizmów warunkujących sygnały elektrochemiczne rejestrowane w obecności badanych białek, wyznaczenie podstawowych parametrów analitycznych dla badanych analitów, przebadanie wpływu parametrów elektrochemicznych oraz chemicznych na rejestrowane sygnały elektrochemiczne.
- Przeprowadzenie elektrochemicznego (*in situ*) współosadzania białek oraz materiałów na bazie krzemionki na ITIES.
- Charakterystyka wytworzonych materiałów z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii w podczerwieni.
- Ocena przydatności opracowanych rozwiązań do zastosowania w analizie kryminalistycznej (wybrane białka można traktować jako biomarkery płynów ustrojowych).

Aspekt badawczy 04. Badania leków oraz substancji psychotropowych i odurzających na spolaryzowanych granicach cieczowych [H6, H7, H8, H9].

- Usystematyzowanie wiedzy dotyczącej elektrochemicznego oznaczania cząsteczki kokainy.
- Elektrochemiczne badanie zachowania cząsteczki kokainy z wykorzystaniem makroskopowych oraz mikroskopowych systemów bazujących na ITIES.
- Zbadanie zachowania międzyfazowego potencjalnych interferentów występujących w ulicznych próbkach kokainy na ITIES.
- Opracowanie nowego naczynka elektrochemicznego z wykorzystaniem technologii druku 3D jako nośnika makroskopowego układu ITIES.
- Elektroanalityczne badanie zachowania efedryny w obecności potencjalnych interferentów występującymi w próbkach moczu na ITIES.
- Wyznaczanie parametrów analitycznych dla oznaczania efedryny w próbkach moczu syntetycznego.
- Elektroanalityczne badanie zachowania leków posiadających w swojej strukturze aminy czwartorzędowe (gallamina, suksametonium oraz acetylo-L-carnityna) na ITIES.

Aspekt badawczy 05. Perspektywy na przyszłość łączące elektrochemię miękkich granic cieczowych z materią miękką [H10, H11].

- Wykorzystanie ITIES do konstrukcji układów trójfazowych w celu lokalnego osadzania nanocząstek metalicznych na elektrodach stałych.
- Wykorzystanie systemów przygotowanych z użyciem systemów trójfazowych do elektrochemicznego osadzania materii miękkiej – hydrożeli.
- Nakreślenie możliwości wykorzystania układów trójfazowych dla wzornictwa elektrochemicznego skupionego na materii miękkiej.
- Wykorzystanie reakcji elektrochemicznych pozwalających na lokalne zmiany pH do kontrolowania tzw. elektrochemicznie wspomaganych reakcji osadzania.
- Osadzenie hydrożeli na makroskopowych oraz zminiaturyzowanych elektrodach platynowych.
- Wykorzystanie metod elektrochemicznych do powierzchniowego wytwarzania a następnie kontrolowanego odzepienia układów hydrożelowych.



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie trzech głównych rozwiązań pozwalających na modyfikację granic fazowych typu ciecz-ciecz. Szczegóły opisano w tekście. Rysunek autorski.

4.4. Aspekt badawczy 01 - Usystematyzowanie wiedzy dotyczącej szeroko pojętej modyfikacji spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz [H1].

Niezwykle ważnym aspektem każdej subdyscypliny nauk ścisłych jest uporządkowanie wiedzy nieustannie zasilanej nowymi doniesieniami literaturowych. Jednym z wymogów prowadzenia innowacyjnych badań naukowych jest znajomość obecnego stanu wiedzy, która nie tylko pozwala na znalezienie niszy badawczej, lecz również niezwykle stymulująco wpływa na kreatywne myślenie oraz inkubację nowych myśli technologicznych. W pracy [H1], wchodzącej w skład niniejszego opracowania, która bazuje na szerokim przeglądzie literaturowym do roku 2017, przedstawiłem autorską klasyfikację trzech głównych nurtów pozwalających na modyfikację spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz (klasyfikację przedstawiono na **Rys. 2**). Modyfikacja granic cieczowych może być wynikiem trzech zabiegów: **Rys. 2A** – elektrochemicznie kontrolowanych lub spontanicznych reakcji samo-organizacji nanocząstek/substancji powierzchniowo czynnych (w tym makromolekuł) na granicach

cieczowych; **Rys. 2B** – modyfikacji *in situ* polegającej na osadzaniu obiektów na granicach cieczowych w wyniku reakcji międzyfazowej; **Rys. 2C** – modyfikacji *ex situ* zachodzącej w wyniku umieszczania prefabrykowanych nano-, mikroobiektów na granicach cieczowych lub umieszczania granic cieczowych w nośnikach faz (np. asymetryczne względem chemii powierzchni kapilary lub membrany).

Granice cieczowe modyfikowane związkami powierzchniowo czynnymi (Rys. 2A)

Anizotropowe właściwości granic fazowych, w tym wypadku zdefiniowane przez dwa niemieszające się ze sobą roztwory elektrolitów, tworzą idealne warunki dla samoorganizacji związków powierzchniowo czynnych. Granice fazowe typu ciecz-ciecz w prosty sposób mogą zostać zmodyfikowane fosfolipidami, w wyniku czego powstają modelowe układy biologiczne – monowarstwy lipidowe.¹⁹ Szereg metod elektroanalitycznych (np. woltamperometria cykliczna, woltamperometria pulsowa różnicowa, woltamperometria zmiennoprądowa, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna) wykorzystano do badania granic cieczowych modyfikowanych jednym, bądź kilkoma rodzajami fosfolipidów. W wyniku prowadzonych badań opisano szereg zależności dotyczących (i) międzyfazowej adsorpcji fosfolipidów; (ii) tworzenia par jonowych; (iii) wpływu pH na zjawiska zachodzące w obrębie monowarstw lipidowych umieszczonych na granicy fazowej typu ciecz-ciecz; (iv) stabilności monowarstw lipidowych;^{20,21} (v) wpływu obecności kationów dwuwartościowych;²² (vi) oddziaływania typu lek-monowarstwa;²³ oraz (vii) reakcji elektrochemicznego przenoszenia jonów przez monowarstwy lipidowe.²² Na podstawie wstępnych badań stwierdzono, iż monowarstwy lipidowe wytwarzane na granicach cieczowych tworzą domeny, (z ang.) „island-like clusters”, przepuszczalne dla małych jonów. W celu poprawienia jakości wytwarzanych monowarstw lipidowych opracowano technikę łączącą składowe naczynia elektrochemicznego do pomiarów spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz z wanną Langmuira – Blodgett pozwalającej na kontrolę upakowania lipidów w wytwarzanych warstwach.^{18,24}

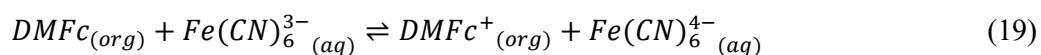
Szereg bardzo interesujących prac opisuje międzyfazową adsorpcję biologicznych oraz syntetycznych makromolekuł zachodzącą w wyniku polaryzacji granic fazowych typu ciecz-ciecz. W tym wypadku, elektrochemicznie kontrolowana adsorpcja zachodzi dla związków obdarzonych powtarzającymi się dodatnio lub ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi (trwale naładowane ugrupowania chemiczne – np. aminy

czwartorzędowe – lub jonizowalne grupy – np. aminy pierwszorzędowe). Badania tych związków z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej wykazują szereg charakterystyk podkreślających adsorpcyjny charakter badanych procesów: **(i)** separacja między pikiem dodatnim oraz pikiem ujemnym jest z reguły $\gg 59 \text{ mV/z}$ (z – teoretyczny ładunek badanych makromolekuł); **(ii)** sygnały rejestrowane w trakcie polaryzacji powrotnej zakończone są nagłym spadkiem prądu piku (wyczerpanie analitu dającego sygnał = adsorpcja międzyfazowa); **(iii)** nie rejestruje się liniowej zależności pomiędzy prądem piku a pierwiastkiem kwadratowym z szybkości przemiatań potencjałem; **(iv)** potencjał pików przesuwają się w kierunku potencjałów wyższych dla prądów dodatnich oraz potencjałów niższych dla prądów ujemnych, co świadczy o rosnącym oporze przenoszenia ładunków przez granicę cieczową; **(v)** powtarzanie skanów woltamperometrycznych prowadzi do rejestracji sygnałów o rosnącej wartości prądu piku; jak również **(vi)** dla odpowiednio dobranych warunków chemicznych granice cieczowe pokrywa widoczna warstwa zakumulowanego osadu. Te cechy obserwowano przy okazji badań woltamperometrycznych takich związków jak polielektrolity (polietylenoimina),²⁵⁻³⁴ dendrymery (dendrymery karbosilanowe zakończone grupami imidazolowymi) czy też białka (hemoglobina, fosfataza kwaśna).³⁵⁻³⁷ Połączenie elektrochemii spolaryzowanych granic cieczowych oraz badań związków makrocząsteczkowych znajduje zastosowania w elektroanalizie oraz podstawowym poznaniu interakcji (układy modelowe).

Zauważono iż w obecności jonowych związków powierzchniowo czynnych adsorbujących się do spolaryzowanych granic cieczowych na krzywych prądowo-napięciowych rejestruje się nieregularne i mało powtarzalne piki prądowe, które nazwano jako niestabilność elektrochemiczna (z ang. electrochemical instability). Dużo uwagi dla tej tematyce poświęciła grupa prof. Kakiuchi^{38,39} przypisując otrzymane zależności zjawisku Marangoniego oraz lokalnej, międzyfazowej emulsyfikacji granic cieczowych. Kolejny aspekt związany z samoorganizacją układów molekularnych na spolaryzowanych granicach cieczowych dotyczy związków będących chromoforami. Większość opisanych przypadków skupia się na badaniach hydrofilowych porfiryn^{15,40} początkowo występujących w fazie wodnej oraz na substancjach rozpuszczonych w fazie organicznej, które mogą wygaszać wzbudzony stan chromoforu.

Granice cieczowe modyfikowane nanoobjektami przygotowanymi *ex situ* (Rys. 2A)

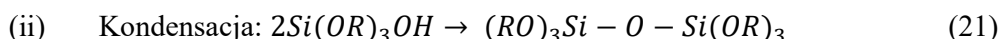
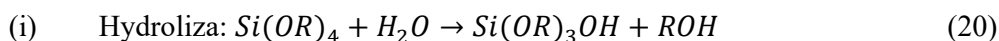
Właściwości nanoobjektów (nanocząstek metalicznych, nanomateriałów węglowych) w sposób bezpośredni można przenieść oraz wykorzystać na ITIES. W przypadku, gdy nano-objekty o zdefiniowanej fizykochemii powierzchni znajdą się w otoczeniu granicy fazowej typu ciecz-ciecz może nastąpić adsorpcja warunkowana potrzebą zmniejszenia energii układu wynikającej z redukcji powierzchni kontaktu pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą fazami na poczet wytworzenia nowej powierzchni pomiędzy nanoobjektem i fazą wodną oraz nanoobjektem i fazą organiczną.⁴¹ Badania dotyczące modyfikacji spolaryzowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz nano-cząsteczkami (z ang. nanoparticles (NPs)) skupiały się na takich materiałach jak Au NPs,⁴² TiO₂ NPs,^{43,44} czy też CdSe NPs⁴⁵ dla zastosowań (foto)elektrokatalitycznych. Innym rodzajem nano obiektów, które zyskały na popularności w badaniach z wykorzystaniem ITIES są nanomateriały węglowe (np. nanorurki węglowe, grafen). Odpowiednio przygotowane lub zmodyfikowane nanoobjekty węglowe mogą zostać wykorzystane do przeprowadzania elektrokatalizowanych reakcji międzyfazowego przeniesienia elektronu. Przykładem tej reakcji może być międzyfazowe utlenienie dekametyloferrocenu rozpuszczonego w fazie organicznej przez Fe(CN)₆³⁻ z fazy wodnej katalizowanej przez nanorurki węglowe osadzone na spolaryzowanej granicy fazowej woda – 1,2-dichloroetan:⁴⁶



Grupa prof. Dryfe pokazała iż międzyfazowe osadzenie nanocząstek metalicznych (Pd oraz Pt NPs) może być katalizowane przez oraz zachodzić na powierzchni nanorurek węglowych.⁴⁷ Badania te zapoczątkowały nowe kierunki elektrochemicznie kontrolowanego, a zarazem bezprzewodowego wytwarzania nowych materiałów. W grupie prof. Samec użyto materiału węglowego (cząstek grafitu) jako międzyfazowego propelentu, który w wyniku przykładanej różnicy potencjałów Galvaniego uległ przemieszczeniu w płaszczyźnie fazy ciecz-ciecz. To z kolei bezpośrednio przełożyło się na znaczący wzrost prądów faradajowskich przypisanych przejściu jonów elektrolitu podstawowego fazy wodnej (międzyfazowe przejście jonu Na⁺).⁴⁸

Elektrochemiczne osadzanie krzemionki na spolaryzowanych granicach cieczowych (Rys. 2B)

Opisane osadzanie materiałów krzemionkowych na ITIES zachodzi w wyniku reakcji zol – żel przeprowadzanych w obecności dodatnio naładowanych związków powierzchniowo czynnych rozpuszczonych w fazie organicznej oraz prekursora krzemionkowego (zwykle wodnego roztworu tetra(alkoksy)silanów) ulegającego reakcji hydrolizy oraz kondensacji:^{49–51}



W wyniku elektrochemicznie kontrolowanej reakcji przeniesienia jonu cetylotrójmetyloamoniowego z fazy organicznej do fazy wodnej będącej roztworem silanolu następuje katalizowana reakcja kondensacji dająca film krzemionkowy pozostający na granicy fazowej typu ciecz-ciecz. Aspekty te zostały opisane w szeregu prac wchodzących w skład mojej rozprawy doktorskiej.^{52–54} Dwie publikacje wchodzące w skład niniejszej rozprawy habilitacyjnej [H4, H5] z pozoru stanowią kontynuacje moich wcześniejszych badań naukowych. W rzeczywistości, prace [H4, H5] poruszają nowe oraz innowacyjne aspekty badawcze, które dodatkowo wyjaśniono w dalszej części niniejszego opracowania.

Elektrochemiczne osadzanie nanocząstek metalicznych na spolaryzowanych granicach cieczowych (Rys. 2B)

Osadzanie nano-cząstek metalicznych na ITIES zachodzi w wyniku redukcji soli metalicznych rozpuszczonych w fazie wodnej przez reduktor z fazy organicznej. Reakcje redukcji mogą zachodzić w wyniku (i) homogenicznego przejście elektronu poprzedzonego międzyfazowym przejściem jonu metalu lub (ii) heterogenicznego przejścia elektronu zachodzącego na granicy faz ciecz-ciecz. ITIES nie należy traktować jako przewodnika (np. metalicznego), co oznacza, iż nanocząstki metaliczne powstające w wyniku procesów nukleacji zachodzących na granicy cieczowej oddziałują ze sobą w sposób minimalny. Z tego względu mamy do czynienia z niezwyklej środowiskiem reakcyjnym, które z jednej strony jest pozbawione defektów oraz preferencyjnych miejsc zarodkowania, a z drugiej umożliwia badania wpływu przykładanych potencjałów Galwaniego na kształt oraz wielkość wytwarzanych nano-cząstek (np. Au NPs,⁵⁵ Pd NPs,^{56–58} Pt NPs⁵⁹).

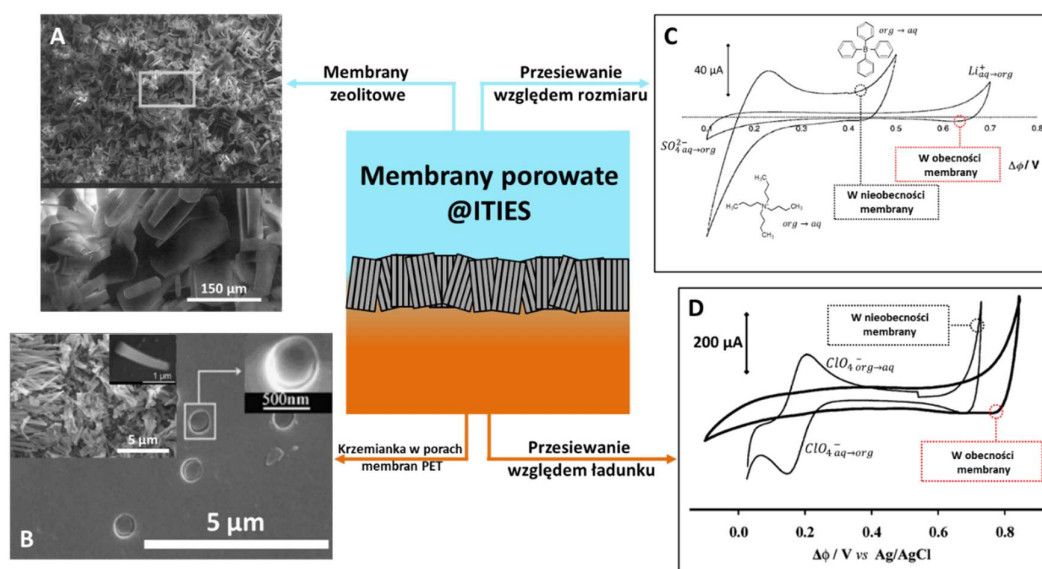
Elektrochemiczne osadzanie materiałów polimerowych na spolaryzowanych granicach cieczowych (Rys. 2B)

Międzyfazowa elektropolimeryzacja na ITIES może zachodzić w sposób analogiczny do reakcji zachodzących na powierzchni elektrod stałych. W większości przypadków, podobnie jak dla międzyfazowego wytwarzania nanocząstek metalicznych, międzyfazowa elektropolimeryzacja jest wynikiem tworzenia rodników kationowych monomerów rozpuszczonych w jednej z faz poprzedzonych międzyfazowym oraz elektrochemicznie kontrolowanym przejściem elektronów. Rodniki kationowe w początkowym etapie reakcji reagują ze sobą tworząc dimery, trimery aby w końcowym etapie wytworzyć polimer osiadający na granicy fazowej. Przykładami takich reakcji mogą być filmy polipirołu wytworzone z odpowiednio sfunkcjonalizowanych monomerów pirolu.^{60,61} Wytworzone materiały były nieprzepuszczalne dla małych jonów typu tetrametyloammonowych (TMA^+) oraz PF_6^- wskazując na mechaniczny charakter właściwości separacyjnych wytworzonych filmów. Międzyfazowa elektropolimeryzacja polipirołu może zachodzić w obecności nano-objektów takich jak jednościenne nanorurki węglowe ((z ang.) single walled carbon nanotubes (SWCNTs)) dając materiał hybrydowy.⁶² Kolejne przykłady pozwalające na elektrochemiczne wytwarzanie polimerów na granicy cieczowej wywodzą się z systemów trójfazowych (elektroda stała/faza wodna/faza organiczna).⁶³⁻⁶⁹ Utlenianie monomerów (np. 3,4-etylenodioksytyofenu, pirolu, aniliny) na elektrodzie stałej rozpuszczonych w fazie organicznej pozwoliło na wytwarzanie filmów polimerowych w płaszczyźnie granicy fazowej typu ciecz-ciecz w sposób zależny od czasu przykładanego potencjału.⁶⁸

Zminiaturyzowane nośniki granic cieczowych (Rys. 2C)

Do modyfikatorów granic cieczowych przygotowanych *ex situ*, oprócz nanoobjektów, należy zaliczyć membrany (lub kapilary) o z góry określonej chemii powierzchni. Chemiczna asymetria membran zdefiniowana przez część hydrofilową oraz część hydrofobową pozwala na kontrolowanie położenia granic fazowych typu ciecz-ciecz. Membrany takie w połączeniu z ITIES wykorzystuje się przede wszystkim do zastosowań elektroanalitycznych. Opracowano szereg rozwiązań pozwalających na miniaturyzację ITIES bazujących na porach o średnicy od kilku nm do kilkudziesięciu μm . Uporządkowane układy nano nośników ITIES mogą zostać wykonane w cienkich płytkach (50-100 nm grubości) wykonanych z azotku krzemu z wykorzystaniem metody

litografii wiązką elektronów⁷⁰ lub frezowania skoncentrowaną wiązką jonów.⁷¹ Przy wykonaniu tego typu membran należy pamiętać o zapewnieniu odpowiednich parametrów geometrycznych, odległości pomiędzy indywidualnymi porami, zapewniających indywidualny charakter elektrochemiczny każdego z porów (przeciwdziałanie potencjalnemu nakładaniu się stref dyfuzyjnych).⁷² Przykłady innych membran przedstawiłem na **Rys. 3**. Jednym z nich są nośniki granic cieczerwych wykonane z materiałów zeolitowych (**Rys. 3A, 3B**).⁷³ Wielkość porów w takich membranach definiuje wymiary ITIES, a co za tym idzie wpływa na międzyfazowe przejścia jonów o różnej wielkości oraz ładunku (dla przykładu opisanego w odnośniku,⁷³ w obecności membrany zeolitowej prądy faradajowskie dla jonu TMA⁺ nie uległy zmianie, natomiast dla jonu TEA⁺ były wyraźnie zredukowane). Bazując na przesiewaniu molekularnym ograniczonym wielkością jonów wykazano iż wielkość jonów elektrolitu podstawowego wpływa na szerokość rejestrowanego okna potencjałów (**Rys. 3C**). Na powierzchni membran zeolitowych składają się grupy silanolowe (SiO₂ wchodzi w skład chemiczny membran), które w środowisku wodnym ulegają hydrolizie (*pKa* ~ 3) tym samym nadając ujemny ładunek wewnętrznym ścianom porów. Właściwość ta została wykorzystana do wytworzenia zmodyfikowanej ITIES pozwalającej na odsiewanie molekularne anionów (np. ClO₄⁻) co pokazano na **Rys. 3D**.⁷⁴



Rysunek 3. Przykłady granic fazowych typu ciecz-ciecz zmodyfikowanych membranami. **A** – Mikrografie SEM membrany krzemionkowej⁷³ oraz **B** – perforowanej membrany polietyleno tereftalowej której pory wypełnia mezoporowata krzemionka.⁷⁵ Woltamperogramy cykliczne obrazujące **C** – wpływ obecności membrany

krzemionkowej na szerokość rejestrowanego okna potencjałów⁷⁶ oraz **D** – wpływ obecności mezoporowatej krzemionki na międzyfazowe przejście jonu ClO_4^- .⁷⁴

Zastosowanie zmodyfikowanych granic cieczowych w elektroanalizie

Czułość metod elektroanalitycznych, bazujących na woltamperometrii, stosowanych w badaniach ITIES może ulec znaczącej poprawie w wyniku miniaturyzacji układu.⁷⁷⁻⁷⁹ W przypadku, gdy wymiary spolaryzowanej granicy cieczowej są mniejsze niż grubość warstwy dyfuzyjnej (zazwyczaj kilkadziesiąt μm) profil dyfuzyjny transferu masy do spolaryzowanej granicy cieczowej ulega zmianie z liniowego na hemisferyczny. Zależność ta została potwierdzona dla zmminiaturyzowanych układów ITIES w wyniku czego wytworzono czujniki wykazujące większą (w porównaniu z systemami makroskopowymi) czułość elektroanalitycznego oznaczania wielu związków.^{70,71,77-84} Kolejny aspekt analityczny, który ulega poprawie w wyniku miniaturyzacji to dolne granice oznaczalności. Zmniejszenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni cieczowej przekłada się na mniejsze wartości rejestrowanych prądów pojemnościowych co bezpośrednio wpływa na możliwość oznaczania analitu o stężeniach wynoszących nawet kilkadziesiąt nM (dolne limity oznaczalności układów makroskopowych oscylują w okolicach kilku μM).⁸³ Problemem, który dotyka większość układów elektroanalitycznych jest ich selektywność. Podobnie, jak w przypadku elektrod stałych, selektywność oznaczania na ITIES można poniekąd kontrolować za pomocą modyfikatorów takich jak membrany przygotowane na bazie mezoporowatej krzemionki,^{54,85-87} membran zeolitowych^{73,88} lub membran polimerowych.^{60,61} Modyfikacja granic fazowych typu ciecz-ciecz modyfikatorem fizycznie lub elektrostatycznie blokującymi międzyfazowy przepływ jonów znajduje zastosowanie w analizie wykorzystującej przesiewanie molekularne. Ciekawa praca przygotowana przez Hu *et al.*⁸⁹ bazuje na modyfikacji ITIES membraną anionowymienną. W wyniku tego zabiegu poczyniono szereg interesujących obserwacji: **(i)** obecność membrany anionowymiennej pozwoliła na poszerzenie okna potencjałów do imponującej wartości wynoszącej 1,8 V; **(ii)** międzyfazowy przepływ SO_4^{2-} , NO_2^- , ClO_4^- , NO_3^- oraz anionów octanowych zwizualizowano przy pomocy woltamperometrii przeniesienia jonu; **(iii)** zżelowanie fazy organicznej pozwoliło na zarejestrowanie wyraźnie rozdzielonych sygnałów prądowych dla Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , ClO_4^- przy pomocy adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. W przypadku niemodyfikowanych granic fazowych typu ciecz-ciecz selektywność oznaczania jest warunkowana **(a)** istnieniem analitu w

formie jonowej oraz **(b)** wartością współczynnika podziału badanych związków dla badanego układu dwufazowego. Szeroko pojęte związki zawierające w swojej strukturze grupy aminowe (od amin pierwszo- do czwartorzędowych) tworzące szereg grup (leki, pestycydy, substancje psychoaktywne, polielektrolity, białka, dendrymery oraz wiele innych) są wyjątkowo interesującym obiektem badań na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz. Minimalne różnice w strukturach chemicznych tych związków (np. rodzina antybiotyków fluorochinolonowych) bezpośrednio wpływają na standardowe różnice potencjałów Galwaniego ich międzyfazowego przejścia. W odpowiednich warunkach fizykochemicznych właściwość ta może zostać wykorzystana do konstrukcji w pełni funkcjonalnych platform elektroanalitycznych.

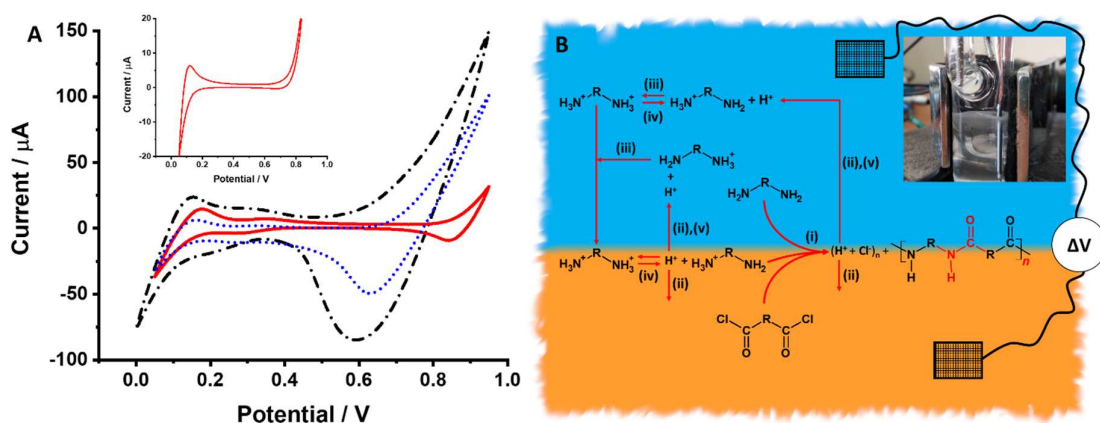
Badania naukowe opisane poniżej bazują na stanie wiedzy sklasyfikowanym w tym rozdziale oraz zostały bardziej szczegółowo opisane w publikacji [H1].

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H1]: (i) zaproponowanie nowego podziału mechanizmu reakcji międzyfazowego przenoszenia ładunku przez spolaryzowane granice fazowe; (ii) sklasyfikowanie oraz zrecenzowanie obecnego stanu wiedzy dotyczącego modyfikacji spolaryzowanych granic cieczowych; (iii) podsumowanie obecnych oraz nakreślenie nowych kierunków badawczych.

4.5. Aspekt badawczy 02 – Modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych polimerami w celu nadania im właściwości przesiewania molekularnego [H2, H3].

Jak opisałem w pracy [H1], reakcje polimeryzacji zachodzące na ITIES są w większości przypadków inicjowane międzyfazowym przeniesieniem elektronu z fazy wodnej do fazy organicznej. Reakcje polimeryzacji będące wynikiem międzyfazowego przeniesienia jonu w warunkach elektrochemicznych należą do rzadkości. Reakcje polikondensacji międzyfazowej z definicji zachodzą na granicy pomiędzy dwoma, niemieszającymi się ze sobą roztworami. Jedną z kilku innowacji aspektu badawczego 02 jest przeprowadzenie reakcji polikondensacji międzyfazowej poliamidów na spolaryzowanych granicach cieczowych w warunkach kontrolowanych elektrochemicznie. W tym celu, skupiłem się na elektrochemicznym wytwarzaniu nylonu-6,6 na granicy fazowej wytworzonej pomiędzy wodnym roztworem 1,6-diaminoheksanu (1,6-DAH) oraz chlorkiem adipoilu (CA) rozpuszczonym w 1,2-dichloroetanie. Wyniki tych badań opisałem w pracy [H2]. Przebadałem szereg

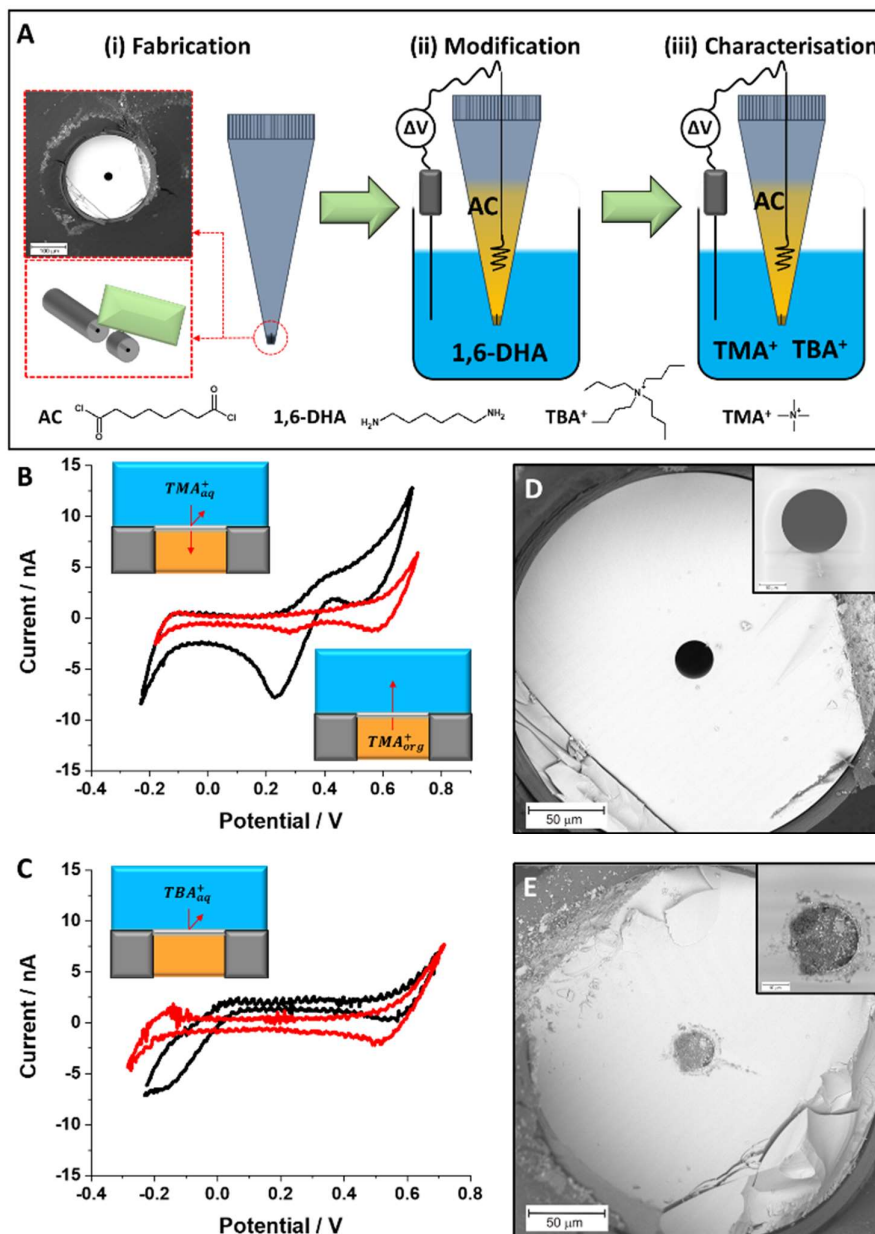
parametrów mających wpływ na przebieg reakcji, w tym stężenie reagentów w fazie wodnej, w fazie organicznej oraz pH fazy wodnej (polikondensacja międzyfazowa pomiędzy 1,6-DAH oraz CA zachodzi spontanicznie dla $\text{pH} \gg 12$). Zadowalające rezultaty uzyskałem dla $\text{pH} = 12$ (bazując na wartości $\text{pK}_{a1} = 10.8$ oraz $\text{pK}_{a2} = 11.9$ obliczyłem iż stosunek neutralnych i monosprotonowanych cząsteczek 1,6-DAH dla tej wartości pH wynosi $\sim 1:1$) w obecności dwóch reagentów o stężeniach równych 5 mM rozdzielonych przez granice cieczową.



Rysunek 4. A – Voltamperogramy cykliczne zarejestrowane w obecności 5 mM 1,6-DAH w fazie wodnej (krzywa niebieska, przerywane kropki); w obecności 5 mM CA w fazie organicznej (krzywa czerwona, linia ciągła), w obecności 5 mM 1,6-DAH w fazie wodnej oraz 5 mM CA w fazie organicznej (krzywa czarna, przerywane kropki-linie). pH fazy wodnej wynosiło 12. Wstawka przedstawia voltamperogram cykliczny zarejestrowany dla 5 mM CA w fazie organicznej dla pH fazy wodnej równej 2. **B** – propozycja mechanizmu elektrochemicznie kontrolowanej reakcji polikondensacji międzyfazowej poliamidów. Dokładny opis znajduje się w tekście.

Rys. 4A obrazuje serię voltamperogramów cyklicznych zarejestrowanych tylko w obecności CA w fazie organicznej, tylko w obecności 1,6-DAH w fazie wodnej oraz w obecności dwóch reagentów w fazie organicznej (CA) oraz w fazie wodnej (1,6-DAH). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdziłem iż CA jest elektrochemicznie nieaktywny na ITIES. W obecności 5 mM 1,6-DAH w fazie wodnej o $\text{pH} = 12$ okno potencjałów uległo skróceniu o ok. 200 mV od strony potencjałów bardziej dodatnich. Jest to wynik międzyfazowego przejścia monosprotonowanych jonów 1,6-DAH z fazy wodnej do fazy organicznej (prądy dodatnie) oraz powrotu tych jonów z fazy organicznej

do fazy wodnej (prądy ujemne). Interesujące zależności prądowo-napięciowe uzyskałem po dodaniu do fazy organicznej 5 mM AC. Okno potencjałów uległo skróceniu o kolejne 100 mV, co najprawdopodobniej świadczy o zmianie mechanizmu zachodzących reakcji międzyfazowych.



Rysunek 5. A – protokół miniaturyzacji granicy cieczowej z wykorzystaniem kapilarek krzemionkowych. B oraz C – krzywe voltamperometryczne zarejestrowane na zminiaturyzowanych granicach cieczowych przed (krzywe czarne) i po (krzywe czerwone) modyfikacji filmem nylonu-6,6 w obecności tetrametyloaminy (TMA⁺ - A)

oraz tetrabutylaminy (TBA^+ - C). **D** i **E** to obrazy zarejestrowane przy użyciu elektronowego mikroskopu skanującego przed (**D**) oraz po (**E**) modyfikacji filmem poliamidowym.

Na **Rys. 4B** zaproponowałem mechanizm związany z międzyfazowym przejściem ładunku przez spolaryzowaną granicę cieczową zachodzący w obecności 1,6-DAH w fazie wodnej oraz CA w fazie organicznej. W wyniku reakcji aminy pierwszorzędowej z grupą chlorku kwasu karboksylowego powstaje wiązanie amidowe oraz cząsteczka kwasu chlorowodorowego dysocjująca na proton oraz anion chlorkowy (**Rys. 4B - i**). Ze względu na swoją wysoką hydrofilowość, proton spontanicznie przechodzi do fazy wodnej (**Rys. 4B - v**), gdzie zostaje wykorzystany do sprotonowania grupy aminowej (**Rys. 4B - iii**) lub w przypadku gdy do granicy cieczowej zostanie przyłożona wystarczająco wysoka różnica potencjałów Galvaniego może ulec przeniesieniu do fazy organicznej. Lokalne zakwaszenie warstwy fazy wodnej przylegającej do granicy cieczowej wpływa również na równowagi kwasowo-zasadowe przesuując je w kierunku tworzenia mono- oraz disprotonowanych cząsteczek 1,6-DAH. Wzrost stężenia protonów, mono-sprotonowanych oraz disprotonowanych cząsteczek 1,6-DAH w fazie wodnej bezpośrednio przekłada się na wzrost prądów limitujących krzywą woltamperometryczną po stronie potencjałów bardziej dodatnich. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdziłem, iż reakcja (**Rys. 4B - iv**) zachodząca po elektrochemicznym przeniesieniu sprotonowanej cząsteczki 1,6-DAH do fazy organicznej wpływa na przyspieszenie reakcji polikondensacji międzyfazowej tworzenia nylonu-6,6.

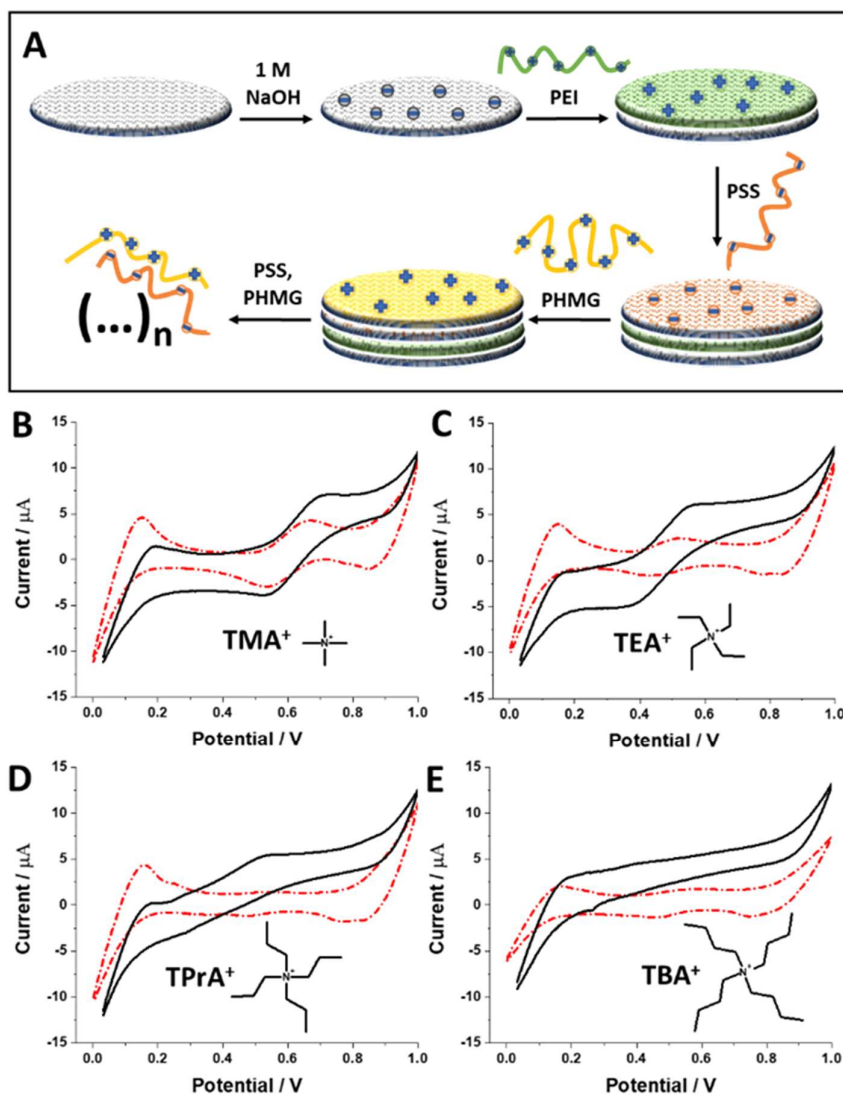
Kolejny innowacyjny aspekt pracy [**H2**] polegał na zminiaturyzowaniu nośników granic cieczowych, ich elektrochemiczną modyfikację materiałem poliamidowym oraz wstępną elektroanalityczną charakterystykę. Granice cieczowe zminiaturyzowano wykorzystując autorski protokół bazujący na mikrokapilarach krzemionkowych o hydrofobowym wykończeniu wewnętrznych ścianek porów (**Rys. 5A**). Granice cieczowe umieszczone na wejściu kapilary zmodyfikowałem elektrochemicznie filmem nylonu-6,6, którego obecność potwierdziłem obrazując kapilarę skaningowym mikroskopem elektronowym przed i po procesie modyfikacji (**Rys. 5D** oraz **5E**). Otrzymane platformy przebadano w obecności TMA^+ oraz TBA^+ wykazując, iż w obu tych przypadkach obecność filmów poliamidowych wpłynęła na rejestrowane prądy międzyfazowego przejścia jonowego. Na **Rys. 5B** widzimy, iż przejście jonu TMA^+ dało

sygnał o 90% niższy w porównaniu z prądem faradajowskim rejestrowanym w nieobecności modyfikatora, natomiast międzyfazowe przejście TBA^+ (**Rys. 5C**) w obecności filmu poliamidowego zostało całkowicie zablokowane. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na możliwość użycia wytworzonych platform do odsiewania molekularnego w zastosowaniach elektroanalitycznych.

Modyfikacja ITIES za pomocą techniki nanoszenia warstwa po warstwie oferuje prostą oraz szybką procedurę umieszczania materiałów polimerowych na miękkich granicach cieczowych. W pracy [**H3**] skupiłem się na badaniu międzyfazowego zachowania wybranych polielektrolitów (PEI – polietylenoamina, PSS – sulfonian polistyrenu, PHMG – poliheksametylenoguanidyna) na spolaryzowanych granicach fazowych oraz użyciu tych związków do modyfikacji powierzchniowej membran wykonanych z włókna szklanego. Włókna te w następnym etapie zostały wykorzystane jako nośniki ITIES. Z trzech wybranych polielektrolitów, tylko dla dwóch (PEI oraz PHMG) zarejestrowałem dodatkowe sygnały prądowe w oknie potencjałów woltamperogramu cyklicznego definiowanym przez międzyfazowe przejście jonów chlorkowych (prądy limitujące po stronie potencjałów mniej dodatnich) oraz jonów sodu (prądy limitujące po stronie potencjałów bardziej dodatnich). Otrzymałem zależności prądowo-napięciowe typowe dla związków wielkocząsteczkowych adsorbujących się do ITIES. Dla PHMG przeprowadziłem charakteryzację elektrochemiczną obejmującą zależność rejestrowanych prądów od stężenia polielektrolitu, szybkości przemiatań potencjałem, ilości powtórzonych skanów czy też pH roztworu w obecności jonów fosforanowych (grupa guanidynowa wykazuje wysokie powinowactwo do jonów fosforanowych).

W kolejnym etapie, po raz pierwszy wykazałem iż spolaryzowane granice cieczowe mogą zostać umieszczone w membranach wykonanych z włókna szklanego. W tym celu, wycięty kawałek membrany przyklejono klejem silikonowym odpornym na działanie chlorowanych rozpuszczalników organicznych do tubki szklanej o średnicy wewnętrznej równej ok. 0.8 cm. Następnie, po wypełnieniu rurki szklanej fazą organiczną oraz umieszczeniu takiego układu w naczyniu wypełnionym fazą wodną, podłączeniu wszystkich niezbędnych elektrod, zarejestrowałem serie krzywych woltamperometrycznych dla rodziny amin czwartorzędowych - TMA^+ , TEA^+ , $TPrA^+$, oraz TBA^+ . Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały iż każdy z badanych kationów może ulec przeniesieniu przez granicę fazową umieszczoną w membranie wykonanej z

włókna szklanego. Modyfikacja membrany polielektrolitami została przedstawiona na **Rys. 6A**. Pierwszą warstwę zawsze stanowił dodatnio naładowany PEI nanoszony na powierzchnię membrany po uprzedniej aktywacji w 1 M NaOH. Kolejne warstwy stanowiły ujemnie naładowany PSS oraz dodatnio naładowany PHMG. Po naniesieniu każdej warstwy, membranę przemywałem wodą destylowaną. Obecność wielowarstwy na bazie polielektrolitów potwierdzona została techniką mikroskopii sił atomowych, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii w podczerwieni.



Rysunek 6. A – schemat przedstawiający modyfikację membran z włókna szklanego wielowarstwą na bazie polielektrolitów. B, C, D, oraz E przedstawiają voltamperogramy cykliczne zarejestrowane odpowiednio dla TMA⁺, TEA⁺, TPrA⁺, oraz TBA⁺ przed oraz po naniesieniu wielowarstwy PEI(PSS/PHMG)₃ na powierzchnię membran z włókna

szklanego. PEI – polietylenoimina, PSS – sulfonian polistyrenu, PHMG – poliheksametylenoguanidyna.

Dodatkowo, wpływ każdej nałożonej warstwy badałem z wykorzystaniem woltamperometrii przeniesienia jonu w obecności TMA^+ , TEA^+ , TPrA^+ , oraz TBA^+ . Wybrane wyniki zestawiałem na **Rys. 6B – 6E**. Wnioski płynące z otrzymanych wyników pokazują, iż międzyfazowe przejście dwóch największych jonów (TPrA^+ oraz TBA^+) uległo zablokowaniu już po nałożeniu pierwszej (dla TBA^+) oraz czwartej (dla TPrA^+) warstwy. Wytworzone membrany były przepuszczalne dla dwóch pozostałych jonów, czyli TMA^+ oraz TEA^+ aczkolwiek redukcja prądów faradajowskich, w porównaniu z membraną niezmodyfikowaną polielektrolitami, dla jonu TEA^+ była bardziej wyraźna. Dla krzywych z **Rys. 6B** (TMA^+) wyniosła 48%, natomiast dla krzywych z **Rys. 6C** (TEA^+) - 78%. Oddziaływanie pomiędzy badanymi aminami czwartorzędowymi a polielektrolitami na powierzchni membrany z włókna szklanego sklasyfikowałem jako (i) mechaniczne – warunkowane wielkością jonów oraz (ii) elektrostatyczne – warunkowane ładunkiem polielektrolitu terminującego wielowarstwę polimerową. Potwierdziłem to charakterystycznymi zależnościami typu „zig-zag” dla prądów pików dodatniego (dla TMA^+ , TEA^+ oraz częściowo dla TPrA^+) oraz zmiany energii przejścia międzyfazowego Gibbsa (dla TMA^+ , TEA^+) od grubości wielowarstwy. W przyszłości, otrzymane systemy mogą zostać wykorzystane do wytwarzania sensorów pozwalających na włączanie/wyłączanie rejestrowanych sygnałów poprzez kontrolę grubości oraz ładunku terminującego wielowarstwę.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H2]: (i) po raz pierwszy przebadalem reakcję polikondensacji międzyfazowej poliamidów na spolaryzowanych granicach cieczowych; (ii) zaproponowałem mechanizm elektrochemicznie kontrolowanej reakcji polikondensacji międzyfazowej nylonu-6,6; (iii) zaproponowałem innowacyjny sposób miniaturyzacji granic cieczowych oraz ich modyfikacji materiałem poliamidowym; (iv) wytworzyłem nowy materiał membranowy wykazujący właściwości sit molekularnych.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H3]: (i) po raz pierwszy elektrochemicznie przebadalem zachowanie PHMG na spolaryzowanych granicach cieczowych; (ii) po raz pierwszy wykorzystałem membrany z włókna szklanego

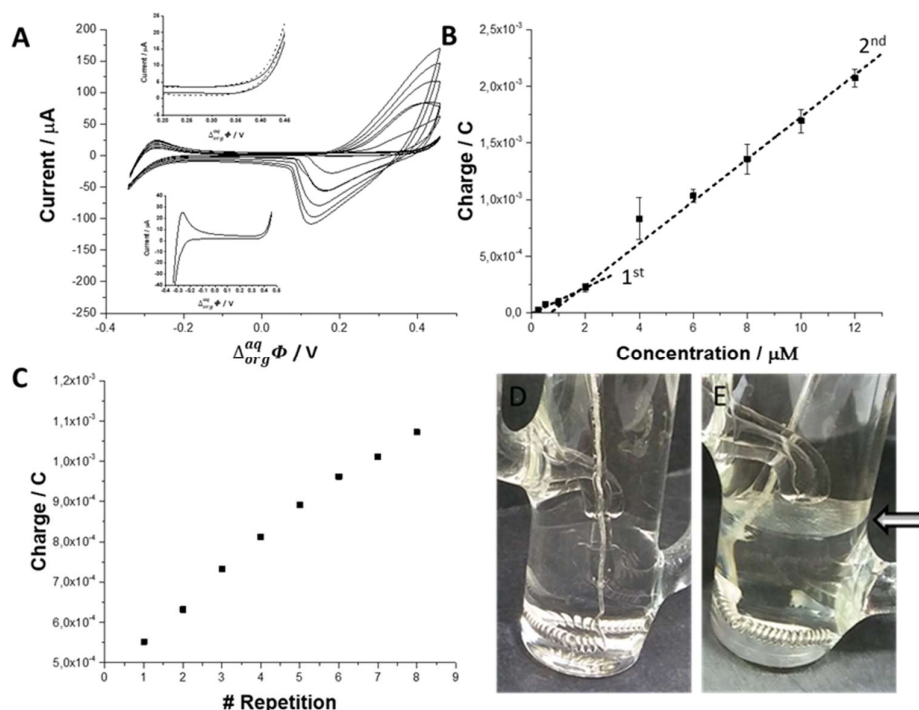
do modyfikacji spolaryzowanych granic cieczowych; (iii) przeprowadziłem szeroką charakterystykę wytworzonych membran z wykorzystaniem technik elektroanalitycznych, mikroskopowych oraz spektroskopowych; (iv) po raz pierwszy przeprowadziłem wieloaspektową modyfikację granic cieczowych membranami z włókna szklanego modyfikowanymi polielektrolitami bazując na technice nanoszenia warstwa po warstwie.

4.6. Aspekt badawczy 03 - Badanie zachowania wybranych białek na spolaryzowanych granicach cieczowych oraz ich międzyfazowe współosadzanie z materiałami na bazie krzemionki [H4, H5].

Wiele prac opisanych w literaturze skupia się na analitycznych badaniach związków wielkocząsteczkowych na ITIES. W konsultacji z ekspertami pracującymi w (z ang.) Dutch Forensic Institute, wytypowaliśmy trzy białka uznawane za potencjalne biomarkery płynów ustrojowych. Wybór padł na hemoglobinę (Hb), fosfatazę kwaśną (AP) oraz alfa-amylazę, które można traktować jako biomarkery płynów ustrojowych, odpowiednio krwi, nasienia męskiego oraz śliny. W pracy [H4] po raz pierwszy opisałem zachowanie fosfatazy kwaśnej na ITIES, której dodatek do zakwaszonej fazy wodnej (pH = 2) skutkował rejestracją prądów faradajowskich częściowo nakładających się na międzyfazowe przejście protonów limitujących okno potencjałów od strony bardziej dodatniej (Rys. 7A). Anality wielkocząsteczkowe, do których niewątpliwie należy zaliczyć białka, ulegają elektrochemicznie kontrolowanej adsorpcji do ITIES.

Mechanizm rejestrowanych prądów bazuje na wspomaganym międzyfazowym przenoszeniu jonów. Prądy pików dodatnich pojawiające się w przedziale od 0.5 V do 0.9 V związane są z przejściem anionów elektrolitu podstawowego fazy organicznej (tetrakis(4-chlorofenyl)boran, TPBCl⁻) do fazy wodnej, gdzie tworzą kompleks z dodatnio naładowaną cząsteczką białka, który osadza się na granicy cieczowej. Przejście hydrofobowego anionu z fazy organicznej do fazy wodnej zachodzi tylko w przypadku akumulacji ładunku dodatniego na granicy cieczowej od strony fazy wodnej. Zmiana kierunku polaryzacji pozwala na rejestracje pików prądu ujemnego zakończonego gwałtownym spadkiem prądu (mowa o wartości bezwzględnej) charakterystycznym dla procesów adsorpcyjnych. Prądy ujemne związane są z powrotem jonów TPBCl⁻ z fazy

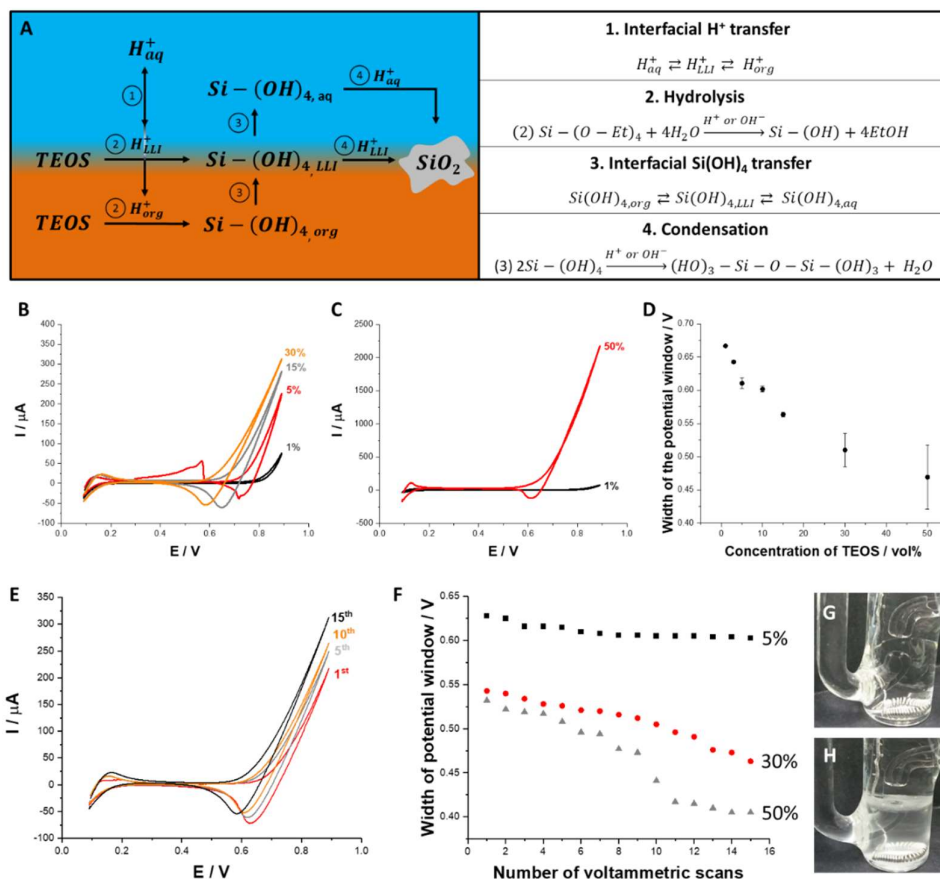
wodnej (z osadu międzyfazowego białko-anion elektrolitu fazy organicznej) do fazy organicznej.



Rysunek 7. **A** – Woltamperogramy cykliczne (8 powtórzenie) zarejestrowane dla 0.1 (górna wstawka, czarna linia ciągła jest ślepą próbą); 0.25; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 6.0; 8.0; 10.0; 12.0 μM stężenia fosfatazy kwaśnej (AP) w 10 mM HCl dla $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Dolna wstawka odpowiada ślepej próbie dla $[\text{AP}] = 0 \mu\text{M}$. **B** – Krzywa kalibracyjna dla AP przedstawiająca zależność ładunku przechodzącego przez ITIES dla pikę dodatniego od stężenia AP w fazie wodnej. **C** – Zależność ładunku przechodzącego przez granicę cieczową dla skanu rejestrowanego w kierunku potencjałów dodatnich (z ang.) forward scan od ilości zarejestrowanych powtórzeń. **D** oraz **E** przedstawiają zdjęcia naczynek elektrochemicznych odpowiednio przed i po elektrochemicznie kontrolowanej adsorpcji AP do granicy cieczowej.

Na **Rys. 7B** przedstawiłem krzywą kalibracyjną dla AP badanej w $\text{pH} = 2$. Sygnał prądowy dla AP zaczęto rejestrować od stężenia wynoszącego 0.1 μM . Krzywa posiada dwa nachylenia sugerujące tworzenie monowarstwy proteina – anion hydrofobowy do stężeń $[\text{AP}] = 1 - 2 \mu\text{M}$ oraz wielowarstwy dla stężeń $> 2 \mu\text{M}$. Międzyfazowy proces adsorpcyjny AP potwierdza również zależność przedstawiona na **Rys. 7C**. Rosnąca wartość ładunku dla prądu pikę dodatniego rejestrowana po każdej zarejestrowanej po

sobie krzywej woltamperometrycznej jest wynikiem akumulacji ładunku dodatniego na granicy fazowej w postaci zaadsorbowanych sprotonowanych cząsteczek AP.



Rysunek 8. A – schematycznie zaprezentowany mechanizm oraz towarzyszące mu reakcje zachodzące w trakcie osadzania krzemionki na granicy fazowej kontrolowanej elektrochemicznym przeniesieniem protonu z fazy wodnej do fazy organicznej. B oraz C reprezentują woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla różnych stężeń procentowych tetraetoksyilanu (TEOS) rozpuszczonego w fazie organicznej. D – zależność szerokość okna potencjałów od ilości powtórzonych woltamperogramów cyklicznych dla różnych stężeń procentowych TEOS w fazie organicznej. E – Następujące po sobie woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla 30% stężenia TEOS w fazie organicznej. F – Wykres obrazujący zmianę szerokości okna potencjałów dla trzech różnych wartości stężenia % TEOS w fazie organicznej od ilości zarejestrowanych po sobie woltamperogramów cyklicznych. Zdjęcie zrobione przed (G) oraz po (H) polaryzacji granicy cieczowej dla stężenia % TEOS wynoszącego 50%. Wszystkie krzywe zarejestrowano dla 10 mV·s⁻¹; fazą wodną był 10 mM HCl.

Rys. 7D przedstawia zdjęcie zrobione przed, natomiast **Rys. 7E** zrobione po zarejestrowaniu krzywej kalibracyjnej. Osad widoczny na granicy cieczowej pobrałem oraz przebadalem przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. Otrzymane widmo potwierdziło obecność AP. Podobne zależności opisano w literaturze dla Hb, które powtórzyłem oraz potwierdziłem w pracy [H5]. Alfa-amylaza nie uległa rozpuszczeniu w fazie wodnej nawet po zakwaszeniu roztworu do $\text{pH} = 2$. Mimo to, otrzymaną zawiesinę dodano do naczynka elektrochemicznego. Nierozpuszczone cząstki alfa-amylazy osadziły się na granicy cieczowej na drodze sedymentacji. Co ciekawe, krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w wyżej opisanych warunkach dały sygnały sugerujące odwracalny charakter międzyfazowego przejścia ładunku. Z uwagi na fakt słabej rozpuszczalności alfa-amylazy w fazie wodnej nie prowadziłem dalszych badań dla tego białka.

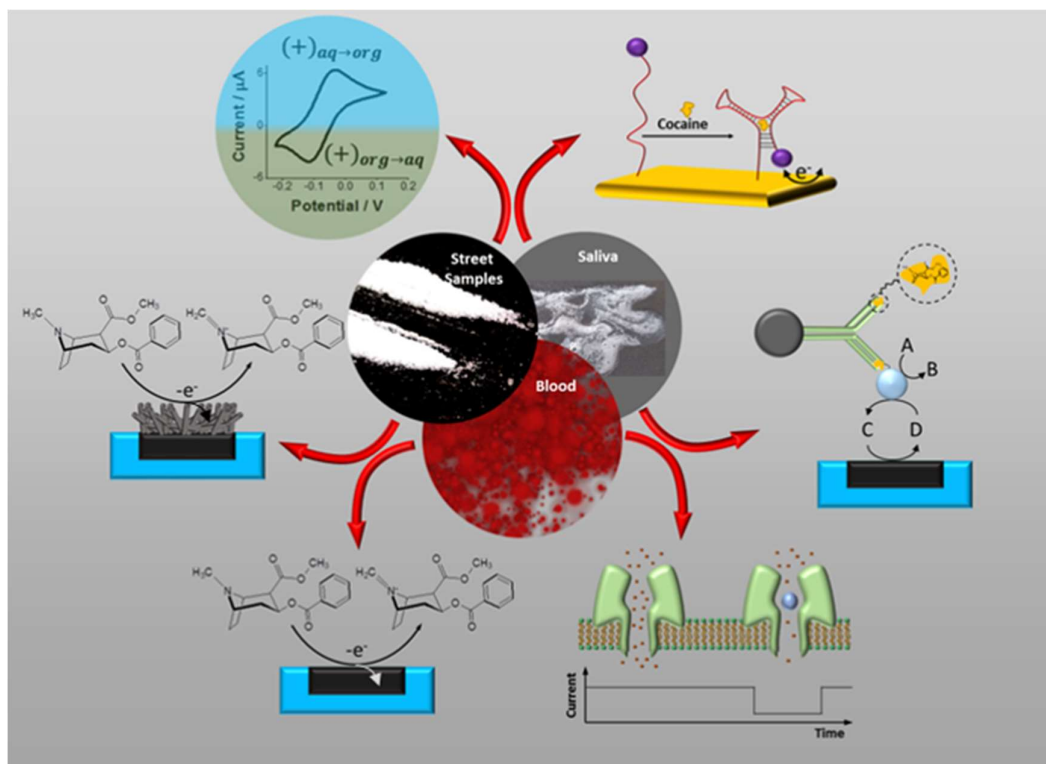
Połączenie metod elektrochemicznych oraz systemów bazujących na ITIES pozwala na przeprowadzenie załężania związków wielocząsteczkowych, w tym białek, na granicach fazowych typu ciecz-ciecz. W wyniku załężania powstają filmy, które można poddać analizie z wykorzystaniem innych technik instrumentalnych, np. technik spektroskopowych lub spektrometrycznych. Jednym z problemów, które ograniczają post-analizę wytworzonych filmów jest ich kruchość oraz brak wsparcia mechanicznego, które posłużyło by jako nośnik załężonych białek. W celu rozwiązania tego problemu zaproponowałem metodę elektrochemicznego współosadzania białek oraz materiałów na bazie krzemionki na ITIES. W pierwszej kolejności zaproponowałem nowatorską metodę wytwarzania filmów krzemionkowych kontrolowaną elektrochemicznym przeniesieniem protonu z fazy wodnej do fazy organicznej, którą schematycznie zobrazowałem na **Rys. 8A**. W tej konfiguracji, fazę ograniczają stanowi roztwór tetraetoksyilanu (TEOS) rozpuszczony w 1,2-dichloroetanie będącym roztworem hydrofobowej soli (częściowo) dysocjującej na jony. Wytwarzanie krzemionki zachodzi na drodze (1) międzyfazowego przejścia protonu do fazy organicznej po przyłożeniu wystarczająco wysokiej wartości różnicy potencjałów Galvaniego do ITIES; (2) hydrolizie TEOS do silanów katalizowanej protonami; (3) międzyfazowego przejścia wytworzonych silanoli z fazy organicznej do fazy wodnej oraz (4) reakcji kondensacji silanoli w fazie wodnej, w wyniku której granice cieczowe pokrywa warstwa tlenu krzemu.

Na ilość wytworzonego tlenku krzemu wpłynęło stężenie TEOS w fazie organicznej, parametry elektrochemiczne oraz pH fazy wodnej. Zarówno wzrost stężenia TEOS w fazie organicznej (**Rys. 8B – 8D**), jak również rejestracja następujących po sobie krzywych woltamperometrycznych (**Rys. 8E oraz 8F**) wpłynęła na skrócenie okna potencjałów oraz wzrost wartości prądów limitujących okno potencjałów od strony potencjałów bardziej dodatnich. Na podstawie przeprowadzonych badań wybrałem optymalne warunki eksperymentalne w celu przeprowadzenia jednoczesnego osadzania wybranych białek oraz tlenku krzemu na ITIES. Stężenie procentowe TEOS wynoszące 30% zapewniło wytwarzanie kompaktowej warstwy krzemionki jednocześnie oferując wystarczająco szerokie okno potencjałów pozwalające na rejestrację sygnałów elektroanalitycznych w obecności białek. Do wytworzenia materiału hybrydowego wybrałem fosfatazę kwaśną oraz hemoglobinę. Stosując metodę chronoamperometryczną, przykładając potencjał wyższy niż potencjał przejścia protonów z fazy wodnej do fazy organicznej ($E > 0.8V$ – potencjał przykładany przy pomocy potencjostatu) przez 300 s wytworzone zostały filmy, które pobrałem i przebadalem spektroskopią FT-IR oraz transmisyjnym mikroskopem elektronowym. Pierwsza metoda wykazała obecność pasm absorpcyjnych o środkach równych 2918 cm^{-1} oraz 2849 cm^{-1} (rozciąganie wiązań CH_2 oraz CH_3), które przyporządkowano obecności białek. Druga metoda, wykazała mezoporowaty charakter wytworzonych materiałów. Podsumowując, w pracy **[H4]** oraz **[H5]** wykazałem iż białka mogą zostać elektrochemicznie załączone na granicach fazowych typu ciecz-ciecz z jednoczesnym osadzaniem krzemionki. Metoda ta może znaleźć zastosowania analityczne w analizie kryminalistycznej.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H4] oraz [H5]: (i) po raz pierwszy przebadalem elektrochemicznie zachowanie AP oraz alfa-amylazy na ITIES; (ii) przeprowadziłem badania elektroanalityczne dla AP z wykorzystaniem metody woltamperometrii przenoszenia jonu; (iii) zaproponowałem innowacyjny sposób wytwarzania krzemionki na granicach cieczowych; (iv) zaproponowałem nowy sposób modyfikacji ITIES materiałem hybrydowym; (v) wytworzyłem nowy materiał; (vi) przeprowadziłem charakterystykę wytworzonych materiałów.

4.7. Aspekt badawczy 04 – Badania leków oraz substancji psychotropowych i odurzających na spolaryzowanych granicach cieczowych [H6, H7, H8, H9].

Wykorzystanie systemów bazujących na ITIES do zastosowań elektroanalitycznych niesie za sobą bezpośrednią możliwość oznaczania związków, których badanie z wykorzystaniem elektrod konwencjonalnych (stałych) jest problematyczne (nieodwracalność układu redoks, brak sygnałów utleniania/redukcji, pasywacja elektrody). Znaczącą część mojej pracy naukowej poświęcam opracowaniu prostych w przygotowaniu sensorów elektrochemicznych do oznaczania substancji posiadających w swojej strukturze grupę(y) aminową(e). Związki te stanowią bardzo szeroką rodzinę substancji chemicznych o najróżniejszych zastosowaniach (antybiotyki, substancje narkotyczne, różnego rodzaju leki i wiele innych). Każdy z tych związków posiada duże znaczenie dla społeczeństwa i bardzo często wymaga opracowania odpowiednich rozwiązań pozwalających na ich monitorowanie w środowisku.

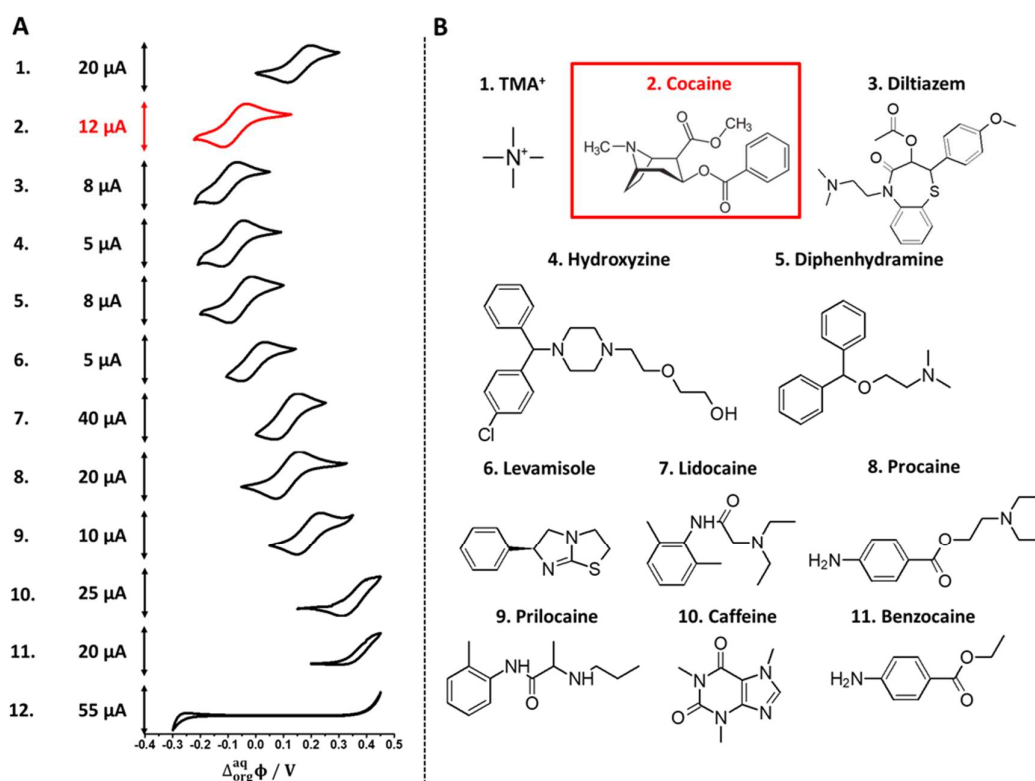


Rysunek 9. Schematyczne przedstawienie układów elektroanalitycznych używanych do oznaczania kokainy w próbach modelowych oraz rzeczywistych. Opracowanie własne [H6].

W pracy przeglądowej [H6] sklasyfikowałem oraz opisałem dotychczasowy stan wiedzy dotyczący elektrochemicznego oznaczania cząsteczki kokainy, co schematycznie zaprezentowałem na **Rys. 9**. Wniosek płynący z przeprowadzonej analizy literatury był zaskakujący. Znalazłem kilkadziesiąt prac elektroanalitycznych skupiających się na oznaczaniu kokainy opublikowanych przez ostatnie 30 lat co należy uznać za wynik skromny mając na uwadze „sławę” tego związku. Ciekawe, że ponad 90% dostępnych prac pojawiło się po 2001 roku co nakłada się z opublikowaniem sekwencji aptameru mającego zdolność do selektywnego wiązania cząsteczki kokainy.⁹⁰ Z tego właśnie powodu większość prac wykorzystuje rozmaite modyfikację powierzchni przewodzących aptamerami, których zmiana konfiguracji wynikająca z wiązania cząsteczki kokainy śledzona jest metodami elektroanalitycznymi. Innym przykładem oznaczania kokainy z wykorzystaniem aptamerów są systemy bazujące na nanoporach polegające na monitorowaniu prądów jonowych przepływających przez ekstremalnie wąskie otwory biologiczne (białka transmembranowe) lub nano-otwory wytworzone na drodze rozmaitych technik miniaturyzacji. Sygnałem analitycznym tego typu układów jest rosnący opór dla prądów jonów wynikający z zablokowania nano-otworów kompleksami aptamer-cząsteczka kokainy. Opracowano kilka przykładów łączących nanotechnologie (wykorzystanie nanocząstek magnetycznych lub nanocząstek metalicznych) z enzymami i/lub przeciwciałami posiadającymi zdolność specyficznego wiązania cząsteczki kokainy. Kilkanaście ciekawych prac opisuje bezpośrednie utlenianie aminy trzeciorzędowej wchodzącej w skład cząsteczki kokainy na elektrodach węglowych lub elektrodach węglowych modyfikowanych (powierzchniowo i objętościowo) rozmaitymi nano-objektami (np. CNTs, polimery przewodzące). Bardzo ciekawą pracę opublikowała grupa prof. de Wael, w której pokryto jednorazową rękawiczkę nitrylową drukowaną elektrodą węglową. Przeprowadzenie szeregu eksperymentów z wykorzystaniem woltamperometrii plusowej różnicowej pozwoliło na opracowanie selektywnej metody oznaczania kokainy w próbkach ulicznych.⁹¹

Zaproponowałem nowatorski sposób oznaczania cząsteczki kokainy przy użyciu systemów bazujących na ITIES, co opisałem w pracy [H7]. Na **Rys. 10A** przedstawiłem serie woltamperogramów cyklicznych dla cząsteczki kokainy (krzywa zaznaczona kolorem czerwonym) oraz interferentów występujących w próbkach ulicznych dających sygnał na spolaryzowanych granicach cieczowych (diltiazem, hydroksyzyna, difenhydramina, lewamisol, lidnokaina, prokaina, prilokaina, kofeina oraz benzokaina –

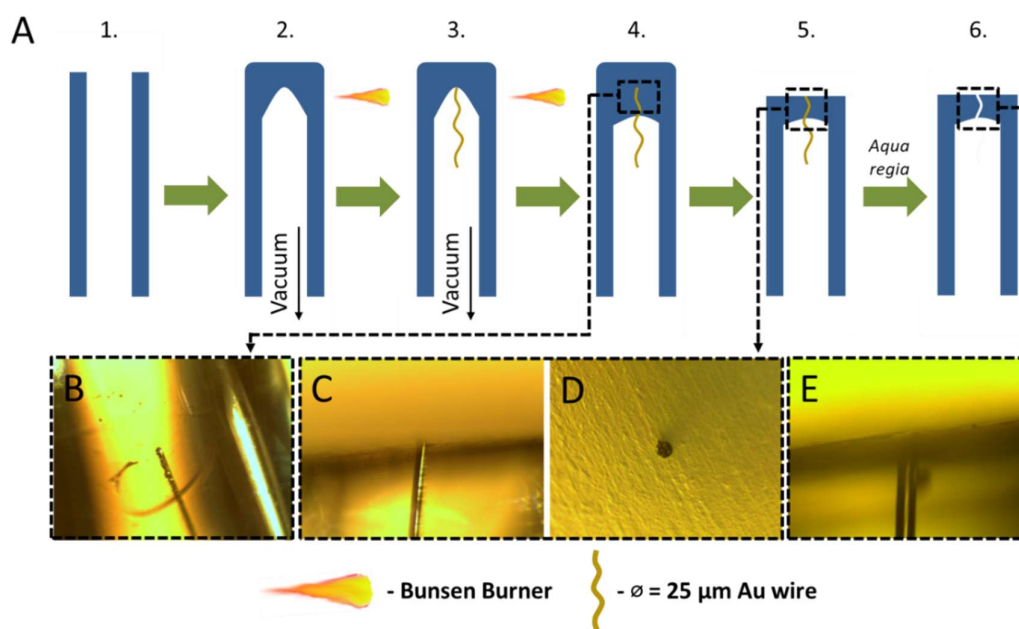
Rys. 10B). Wiele przebadanych związków nie dało sygnału ze względu na (i) brak grup funkcyjnych ulegających jonizacji lub (ii) wysoce hydrofilowy charakter wymagający przykładania potencjałów Galvaniego większych niż standardowe potencjały Galvaniego jonów elektrolitu podstawowego fazy wodnej. Do tych związków należy zaliczyć cukry (glukoza, fruktoza, laktoza, skrobia), wodorowęglan sodu, kwas borowy, paracetamol, kwas cytrynowy, fenacetyne, kwas acetylosalicylowy. Bazując na otrzymanych standardowych potencjałach międzyfazowego przejścia Galvaniego stwierdziłem iż spośród wszystkich przebadanych związków tylko diltiazem, hydroksyzyna oraz difenhydramina mogą potencjalnie przeszkadzać podczas oznaczania kokainy w próbkach ulicznych. W tym miejscu należy nadmienić, bazując na wiedzy ekspertów z Dutch Forensic Institute, iż związki te nie należą do często używanych substancji domieszkujących próbki uliczne kokainy.



Rysunek 10. A – Seria woltamperogramów cyklicznych zarejestrowanych dla kokainy (krzywa czerwona) oraz związków chemicznych używanych jako wypełniacze ulicznych próbek kokainy (krzywe czarne, numer po lewej stronie każdego woltamperogramu odpowiada numerom związków chemicznych umieszczonych w panelu **B**). Stężenia analitów wyniosły odpowiednio: 1 – 90.4 μM ; 2 – 100.7 μM ; 3 – 52.6 μM ; 4 – 85,5 μM ;

5 – 56.8 μM ; 6 – 144.8 μM ; 7 – 151.2 μM ; 8 – 182.5 μM ; 9 – 116.4 μM ; 10 – 516.5 μM ; 11 – 143.3 μM . Wykres 12 jest ślełą próbą (10 mM HCl // 10 mM BTPPATPBCl). Szybkość przemiatańa potencjałem równa była 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Krzywe dla benzokainy oraz kofeiny przedstawiono po odjęciu ślepej próby.

Kolejnym etapem wspomnianej pracy [H7] było zminiaturyzowanie ITIES przy użyciu protokołu miniaturyzacji przedstawionego na rysunku **Rys. 11A**. Miniaturyzacja polegała na przygotowaniu nośnika granic cieczowych w formie pojedynczej kapilary o średnicy 25 μm . W tym celu koniec tubki szklanej zamknięto nad palnikiem przykładając wężyk połączony z pompą próżniową do wejścia tubki. W następnym etapie, złoty drucik o średnicy 25 μm umieszczono w tubce w sposób pokazany na **Rys. 11A – 3**.



Rysunek 11. A – DIY, (z ang. Do It Yourself), protokół pozwalający na przygotowanie mikro-kapilar, które zostały użyte do miniaturyzacji ITIES. 1 – tubka szklana otwarta z dwóch stron; 2 – tubka szklana zamknięta z jednej strony przy użyciu palnika oraz przyłożonej próżni; 3 – złoty drucik o średnicy 25 μm umieszczony w pobliżu zamkniętej strony tubki szklanej; 4 – zatapienie drucika złotego w szkłe; 5 – usunięcie nadmiaru szkła metodami polerskimi; 6 – rozpuszczenie drucika złotego w wodzie królewskiej. Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu optycznego: **B** – drucik złoty zatopiony w szkłe; **C** – widok z boku oraz **D** – widok z góry na drucik złoty zatopiony w szkłe po

usunięciu nadmiaru szkła; **E** – widok z boku na kapilarę po rozpuszczeniu drucika złotego w wodzie królewskiej.

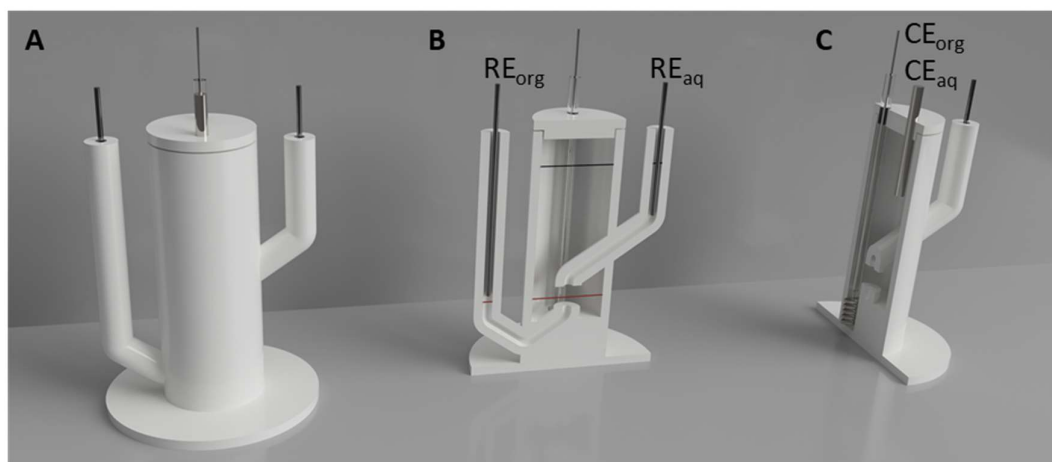
Po zatopieniu drucika w szkłe, a następnie usunięciu jego nadmiaru wytworzona została mikroelektroda złota. Rozpuszczenie złota oraz następująca silanizacja wewnętrznych ścianek otrzymanej kapilary chlorotrimetylosilanem pozwoliła na otrzymanie nośnika ITIES, który został użyty do wytworzenia czujnika do oznaczania kokainy. Miniaturyzacja pozwoliła na obniżenie dolnej granicy oznaczalności (LOD) kokainy z 30.1 μM otrzymanej dla systemu makroskopowego do 10.9 μM otrzymanej przy użyciu mikrokapilary. Ulepszeniu uległa również czułość oznaczania wynikająca ze zwiększenia transferu masy (przejście od dyfuzji liniowej do dyfuzji hemisferycznej) z 5.4 do 549664.1 $\text{A}\cdot\text{dm}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiednio dla układu makro- i mikroskopowego. Dodatkowo w pracy [H7] sporządziłem wykres jonowego podziału fazowego dla cząsteczki kokainy, wyznaczyłem współczynniki dyfuzji, standardowy potencjał Galwaniego przejścia jonowego oraz przeprowadziłem walidację metody wykorzystując w tym celu cztery próbki uliczne otrzymane od ekspertów z Dutch Forensic Institute.

W pracy [H8] wykorzystałem technikę druku 3D i elektrochemię granic cieczowych oraz przeprowadziłem elektroanalityczne badania interesującej cząsteczki jaką jest efedryna. Osobiście uważam iż technika druku 3D odpowiada za kolejną, obecnie trwającą rewolucją przemysłową. Druk 3D jest tani, pozwala na tworzenie niezwykle skomplikowanych obiektów do badań naukowych, których funkcjonalność oraz zastosowanie ogranicza tylko nasza wyobraźnia. Szybkość rozwoju tej technologii oddaje cytat zasłyszany podczas jednej z dyskusji naukowych:

„With 3D printing, what is impossible today, will be possible tomorrow”.

W pracy [H8] zaproponowałem ergonomiczne naczynko elektrochemiczne wydrukowane technologią 3D przy użyciu filamentu poliamidowego PA12 (**Rys 12**). Wybór poliamidu nie jest przypadkowy, gdyż jest to materiał odporny na działanie wielu rozpuszczalników organicznych, w tym 1,2-dichloroetanu. Tradycyjne naczynka elektrochemiczne używane do badania makroskopowych układów bazujących na ITIES wykonują doświadczeni szklarze, których praca wymaga dużej precyzji oraz wieloletniego doświadczenia. Trudności w dostępie do specjalnych naczyń szklanych niewątpliwie przyczyniają się do inhibicji rozwoju dziedziny badawczej związanej z ITIES. Naczynko skonstruowałem w sposób minimalizujący użycie najdroższego

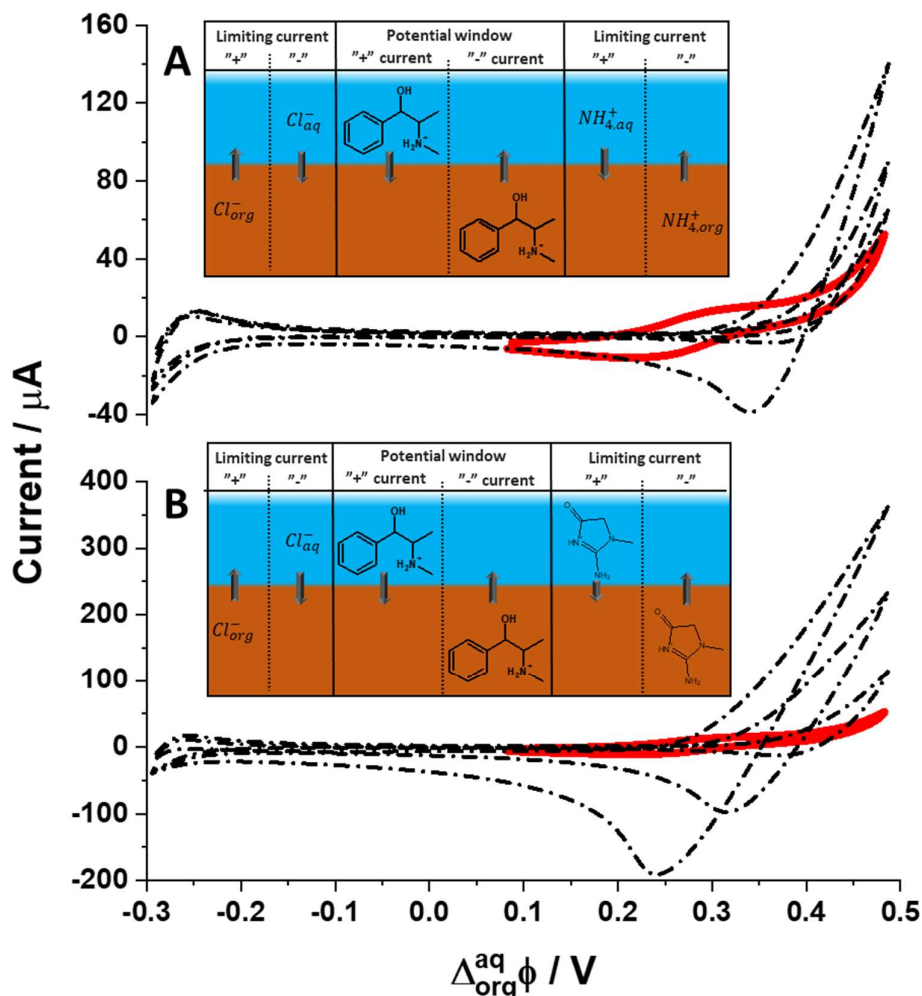
elementu układu pomiarowego jakim jest faza organiczna. W tym celu dno naczynka maksymalnie podniosłem w kierunku dolnej kapilary Ługgina, zostawiając w dnie kieszonkę na elektrodę platynową fazy organicznej (CE_{org}). Nachylenie górnej oraz dolnej kapilary Ługgina jest zabiegiem celowym, który niweluje problemy związane z drukiem elementów niepodpartych. Kompatybilność naczynka z 1,2-dichloroetanem potwierdziłem sprawdzając jego szczelność po 24-godzinnym moczeniu w tym rozpuszczalniku organicznym. Naczynko przetestowałem elektrochemicznie otrzymując zadowalające wyniki.



Rysunek 12. Różne perspektywy ergonomicznego naczynka elektrochemicznego wydrukowanego techniką 3D z materiału poliamidowego. RE stanowią elektrody odniesienia Ag/AgCl wykonane odpowiednio dla fazy organicznej (org) oraz fazy wodnej (aq). CE stanowią elektrody platynowe o oznaczeniach analogicznych jak dla elektrod RE. Pozycję ITIES zaznaczono kolorem czerwonym.

W pracy [H8] przeprowadziłem szereg eksperymentów woltamperometrycznych skupiających się na cząsteczce efedryny i mających na celu wyznaczenie wielu parametrów elektroanalitycznych, takich jak $LOD_{aq} = 3.1 \mu M$, $LOD_{org} = 4.4 \mu M$; $LOQ_{aq} = 9.4 \mu M$; $LOQ_{org} = 13.4 \mu M$, czułość metody_{aq} = $0.103 A \cdot M^{-1}$, czułość metody_{org} = $0.119 A \cdot M^{-1}$ („aq” odnosi się do sygnałów związanych z przejściem kationu efedryny z fazy wodnej do fazy organicznej, a „org” dotyczy reakcji powrotnej tj. przejścia z fazy organicznej do fazy wodnej) oraz fizykochemicznych (współczynniki dyfuzji dla fazy wodnej oraz fazy organicznej wynoszące odpowiednio $4.5 \cdot 10^{-6}$; $3.8 \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$,

standardowy potencjał przejścia Galvaniego = +0.269 V oraz współczynnik podziału woda/1,2-dichloroetan = -4.6).



Rysunek 13. Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w naczyniu elektrochemicznym: Ag / AgCl / 75 μ M efedryna + z (0.1; 1.0; 10.0) mM interferent + 10 mM HCl + 10 mM NaCl // 10 mM BTPPATPBCl w 1,2-dichloroetan / 10 mM BTPPACl + 10 mM NaCl w wodzie / AgCl / Ag. **A** – badanie wpływu NH_4Cl . **B** – badanie wpływu kreatyniny. Szybkość przemiatań potencjałem $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. pH = 2.

Efedryna wykorzystywana jest jako prekursor do syntezy amfetaminy i metamfetaminy, używa się jej do produkcji suplementów odchudzających, jak również jest popularnym środkiem dopingującym w środowisku sportowym. Mając na uwadze jej zastosowania, skupiłem się na próbce moczu jako bardzo prawdopodobnej próbce rzeczywistej, w której efedryna może zostać oznaczona. W tym celu zdefiniowałem

matrycę moczu syntetycznego. Każdy z jego składników (mleczan sodu, kwas cytrynowy, NaHCO_3 , mocznik, kwas moczowy, kreatynina, CaCl_2 , NaCl , FeSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NH_4Cl , mieszanina aminokwasów) badałem osobno oraz w mieszaninie. Po przeprowadzeniu szeregu eksperymentów stwierdziłem, iż tylko dwie substancje mogą przeszkadzać w oznaczaniu efedryny – NH_4Cl (**Rys. 13A**) oraz kreatynina (**Rys. 13B**). Wynika to z faktu, iż przy bardzo wysokich stężeniach tych dwóch związków, stukrotnie przewyższających stężenie efedryny w roztworze (w tym wypadku stężenie efedryny wynosiło $75 \mu\text{M}$) następuje skrócenie okna potencjałów. Fakt ten wynika z obecności kationów NH_4^+ oraz kationów kreatyniny, których przejście z fazy wodnej do fazy organicznej obserwuje się odpowiednio dla 0.3 V oraz 0.35 V (rejestrowane prądy nakładają się na sygnały pochodzące od międzyfazowego przejścia efedryny). Kreatynina oraz NH_4Cl występują w moczu w stężeniach przekraczających kilka mM, co może stanowić potencjalny problem analityczny, którego rozwiązanie wymaga przynajmniej 10-krotnego rozcieńczenia próbki rzeczywistej. W praktyce oznacza to, iż wykrywalne stężenie efedryny w próbkach rzeczywistych przed rozcieńczeniem powinno oscylować w granicach $90 - 100 \mu\text{M}$.

Istnieje wiele substancji wykorzystywanych jako leki, które posiadają w swojej strukturze trwale naładowany atom azotu (aminy czwartorzędowe). W pracy [H9] skupiłem się na elektrochemicznym przebadaniu międzyfazowego zachowania galaminy (GA) obdarzonej trzema ładunkami dodatnimi, sukcylinocholiny (SA) obdarzonej dwoma ładunkami dodatnimi oraz jonu obojnaczego acetylokarnityny (AC). Wszystkie jony okazały się elektrochemicznie aktywne dając sygnały prądowe w dostępnym oknie potencjałów definiowanym przez międzyfazowe przejścia jonów elektrolitu podstawowego fazy wodnej. Jako permanentnie naładowane kationy, GA oraz SA były aktywne w całym konwencjonalnym zakresie pH. Jon obojnaczy AC posiada w swojej strukturze grupę karboksylową, która przy $\text{pH} > \text{pK}_a$ ulega hydrolizie neutralizując dodatni ładunek cząsteczki. Innymi słowy, wzrost wartości pH skutkował spadkiem prądów piku dodatniego oraz ujemnego na krzywych woltamperometrycznych co wynika ze spadku stężenia monokationu AC (obecność niezhydrolizowanej grupy karboksylowej). Dla trzech badanych związków podano szereg parametrów elektroanalitycznych (LOD_{aq} , LOD_{org} , $\text{czułość}_{\text{aq}}$, $\text{czułość}_{\text{org}}$) oraz fizykochemicznych (współczynniki dyfuzji, standardowe potencjały przejścia Galvaniego, standardowe energie przejścia Gibbsa, współczynniki podziału woda/1,2-dichloroetan). Dodatkowo

stwierdziłem wystąpienie korelacji pomiędzy obliczonymi współczynnikami podziału woda/1,2-dichloroetan a wartościami literaturowymi dla współczynników podziału woda/oktanol. Ze względu na obecność nieskompensowanego oporu pochodzącego z fazy organicznej separacja pików dodatniego oraz ujemnego wzrastała dla wszystkich związków wraz ze wzrostem stężenia. Aby obliczyć wartość ładunku jonów przechodzących przez granicę cieczową dla każdego analitu, sporządziłem zależność różnicy potencjałów pików od odpowiadającego im stężenia. Dopasowanie oraz ekstrapolacja linii trendu do stężenia równego zero dało wartości potencjałów równe $E_{GA} = 22.8$ mV, $E_{SA} = 28.7$ mV oraz $E_{AC} (pH = 2) = 55.7$ mV, które są zbliżone do wartości oczekiwanych wyrażonych wzorem:

$$E_{p(+)} - E_{p(-)} = \frac{0.059}{n} \quad (22)$$

gdzie $E_{p(+)}$ odpowiada wartości różnicy potencjałów dla pików dodatniego, $E_{p(-)}$ odpowiada wartości różnicy potencjałów dla pików ujemnego, a n jest ładunkiem jonu przechodzącego przez ITIES. Kolejnym aspektem dyskutowanym w pracy [H9] był wpływ ładunku oraz współczynnika dyfuzji na otrzymane parametry analityczne.

Podsumowując, elektrochemia granic cieczowych jest niezwykle użytecznym systemem pozwalającym na kompleksowe badania elektroanalityczne oraz fizykochemiczne wielu związków chemicznych. Wyniki tych badań mogą zostać użyte przy tworzeniu sensorów, dla zastosowań w farmacji czy też przy konstrukcji i analizie biologicznych układów modelowych.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H6]: (i) po raz pierwszy sklasyfikowałem wiedzę dotyczącą elektroanalitycznego oznaczania cząsteczki kokainy; (ii) podzieliłem oraz opisałem różne metody elektrochemiczne pozwalające na wykrywanie kokainy; (iii) opisałem parametry analityczne metod elektrochemicznych skupionych na kokainie; (iv) podkreśliłem braki literaturowe oraz zaproponowałem perspektywy na przyszłość.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H7]: (i) po raz pierwszy przeprowadziłem badania elektroanalityczne dla cząsteczki kokainy na ITIES; (ii) sporządziłem wykres podziału jonowego dla cząsteczki kokainy; (iii) przebadłem zachowanie interferonów występujących w ulicznych próbkach kokainy na ITIES;

(iv) przeprowadziłem miniaturyzację ITIES oraz wykorzystałem otrzymany system do elektroanalitycznego oznaczania kokainy; (v) przeprowadziłem walidację metody na czterech ulicznych próbkach kokainy.

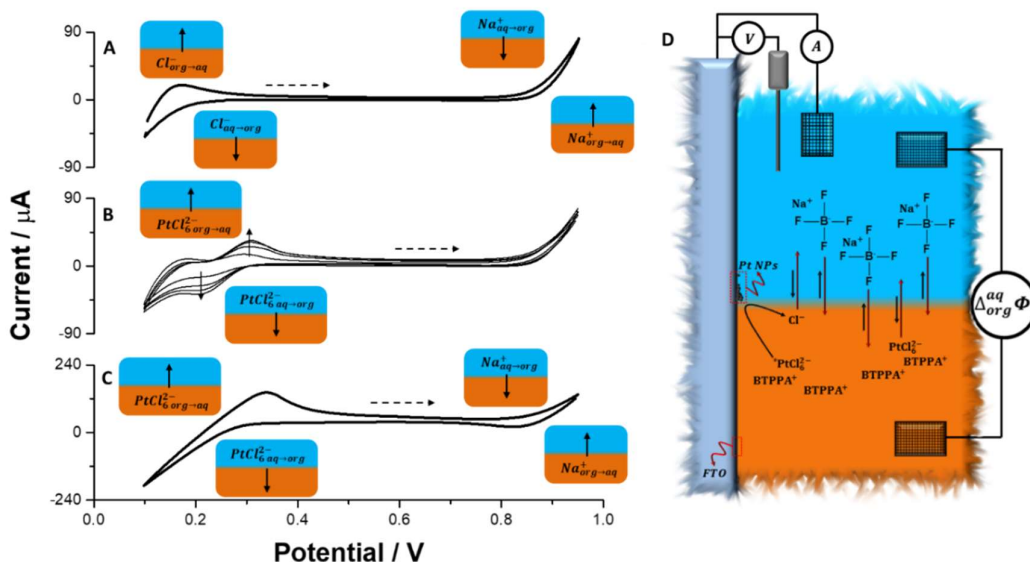
Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H8]: (i) zaproponowałem schemat ergonomicznego naczynka elektrochemicznego do pomiarów na ITIES; (ii) po raz pierwszy połączyłem technologię druku 3D z elektroanalizą na ITIES; (iii) szeroko przebadłem międzyfazowe zachowanie efedryny na ITIES; (iv) przebadłem międzyfazowe zachowanie interferentów występujących w moczu; (v) wyznaczyłem szereg parametrów elektroanalitycznych oraz fizykochemicznych dla efedryny; (vi) przeprowadziłem walidację opracowanej metody elektroanalitycznej poprzez szczepienie modelowych oraz rzeczywistych próbek moczu.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H9]: (i) przebadłem międzyfazowe zachowanie GA, SC oraz AC; (ii) obliczyłem szereg parametrów analitycznych oraz fizykochemicznych dla trzech badanych związków; (iii) zbadałem korelację obliczonych współczynników podziału woda/1,2-dichloroetan a woda/oktanol; (iv) zaproponowałem metodę obliczania ładunku analitu na podstawie danych woltamperometrycznych.

4.8. Perspektywy na przyszłość bazujące na badaniach wstępnych 05 [H10, H11].

Bazując na doświadczeniach naukowych zdobytych na przestrzeni ostatnich 9 lat (doświadczenie naukowe zdobyte podczas studiów magisterskich, 3-letni okres doktoratu, 3-letni staż po-doktorski oraz praca na stanowisku adiunkta), chciałbym nakreślić perspektywy na dalszy rozwój prowadzonych przeze mnie badań naukowych skupiający się na elektrochemii oraz materii miękkiej. Badania wstępne opisujące te zagadnienia zostały opublikowane w pracy [H10] oraz [H11]. Dobór odpowiednich, niemieszających się ze sobą rozpuszczalników pozwala na stworzenie geometrycznie ostrej granicy cieczowej o grubości definiowanej przez wzajemną penetrację cząsteczek rozpuszczalników. Co ciekawe, granice cieczowe w prosty sposób możemy umieścić w pobliżu ciała stałego (np. elektrody węglowej) tworząc układ trójfazowy. Co więcej, wzajemna orientacja trzech faz może być kontrolowana przez odpowiednie

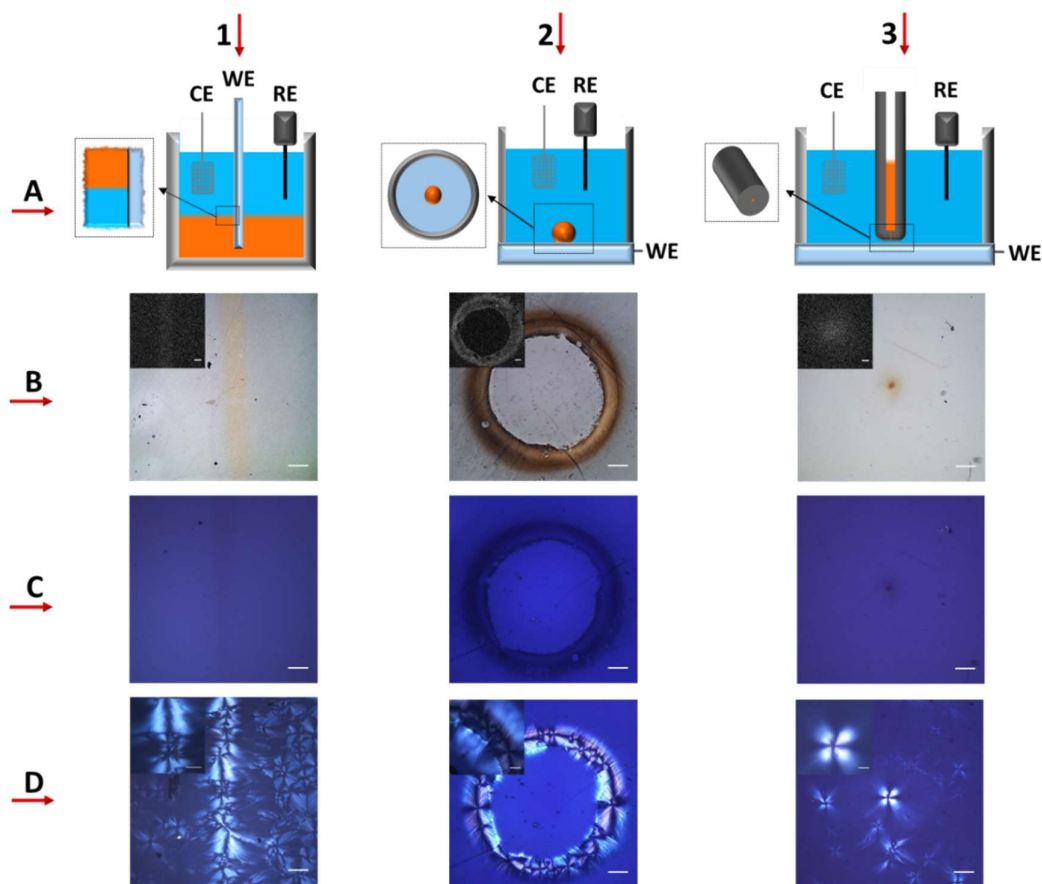
przygotowanie chemii powierzchni fazy stałej. Własność tę wykorzystałem w pracy [H10], gdzie układy trójfazowe posłużyły do lokalnego wzornictwa elektrod pokrytych tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO) nanocząstkami Pt.



Rysunek 14. Seria woltamperogramów zarejestrowanych na następujących ITIES: **A** – 10 mM NaCl (aq) // 10 mM BTPPATPBCl (org); **B** – 10 mM NaCl (aq) // x mM (x = 58, 116, 174 i 232 μ M BTPPA₂PtCl₆) w 10 mM BTPPATPBCl (org); **C** – 10 mM NaCl (aq) // 5 mM BTPPA₂PtCl₆ (org). Szybkość przemiatania potencjałem równa była $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Przerywana strzałka wskazuje kierunek polaryzacji skanu początkowego. **D** – schemat układu trójfazowego użytego do lokalnej modyfikacji elektrody FTO Pt NPs.

W następnym etapie, elektrokataliczne właściwości wytworzonych nanoobjektów zostały wykorzystane do przeprowadzenia elektrochemicznie wspomaganego lokalnego osadzania depozytów hydrożelowych. Proces lokalnego wytwarzania Pt NPs zobrazowałem na **Rys. 14D**. W pierwszej kolejności zsyntetyzowałem hydrofobową sól (BTPPA)₂PtCl₆ rozpuszczalną w 1,2-dichloroetanie, w skład której wchodzi prekursor Pt NPs (zachowanie PtCl₆²⁻ na ITIES obrazują wykresy na **Rys. 14B** oraz **14C**). Tak jak to pokazano na **Rys. 14D**, redukcja anionów PtCl₆²⁻ rozpuszczonych w fazie organicznej zachodzi tylko i wyłącznie na granicy trzech faz. W wyniku redukcji powstaje metaliczna Pt oraz aniony Cl⁻. Te drugie, ze względu na wysoki charakter hydrofilowy spontanicznie przechodzą do fazy wodnej. Aby reakcje redoks przeprowadzane na elektrodzie stałej mogły zachodzić narastająca różnica

potencjałów na granicy ciecz-ciecz musi zostać zbilansowana przez hydrofobowy jon bilansujący (w tym wypadku tetrafluoroboran) przechodzący z fazy wodnej do fazy organicznej. Elektrochemiczne osadzanie Pt NPs w punkcie trójfazowym zachodzi tylko i wyłącznie przy spełnieniu wyżej opisanych warunków.

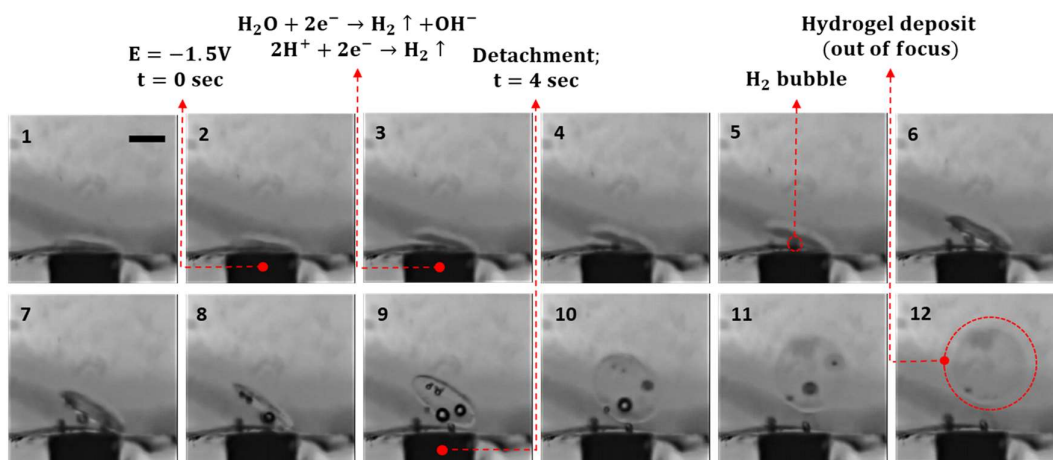


Rysunek 15. Trzy różne układy trójfazowe skonstruowane do lokalnego osadzania Pt NPs. **1A** – naczynie elektrochemiczne do osadzania paska Pt NPs; **2B** – naczynie elektrochemiczne do osadzania obrączki Pt NPs; **3C** – naczynie elektrochemiczne do osadzania kropki Pt NPs. Panel **B** odpowiada obrazom wykonanym przy pomocy mikroskopu optycznego (wstawka obrazuje mapowanie Pt z użyciem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii). Panel **C** to seria obrazów wykonanych przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego przed osadzeniem hydrożelu. Panel **D** to seria obrazów wykonanych przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego po osadzeniu hydrożelu. Kolumny **1**, **2** i **3** odpowiadają kolejno wynikom otrzymanym dla paska, obrączki i kropki wypełnionej Pt NPs. Paski skali: 100 μm (od lewej do prawej **B1**, **B2**, **B3**, **C1**, **C2**, **C3**, **D1**, **D2**); 50 μm (**D3**).

Przeprowadziłem osadzanie Pt NPs w dwóch układach trójfazowych: (i) elektroda FTO przecinająca układ fazowy ciecz-ciecz, która daje modyfikację w formie wąskiego paseczka; (ii) elektroda FTO, na którą nałożono kroplę fazy organicznej o objętości ułamka μL , co pozwoliło na wytworzenie obrączek wypełnionych Pt NPs oraz (iii) w jednym układzie, w którym zminiaturyzowana granica fazowa ciecz-ciecz została umieszczona nad elektrodą FTO. Schemat użytych naczyń elektrochemicznych przedstawiłem na **Rys. 15** w wierszu **A**. W każdym przypadku, przyłożenie potencjału katodowego do elektrody FTO skutkowało wytworzeniem Pt NPs tylko i wyłącznie na zbiegu trzech faz lub w pobliżu granicy fazowej ciecz-ciecz (**Rys. 15**, panel **B**). W następnym etapie, lokalnie zmodyfikowane elektrody FTO umieściłem w roztworze żelatora (dibenzoilo-L-cystyna) ulegającego samoorganizacji w środowisku kwaśnym. Przyłożenie napięcia anodowego ($E > 1.2 \text{ V}$) do elektrody FTO względem Ag/AgCl (3 M) skutkowało utlenianiem wody i lokalnym spadkiem pH roztworu wodnego przylegającego do powierzchni Pt NPs. Niezwłocznie po przyłożeniu wystarczająco dodatniego potencjału, powierzchnia FTO zmodyfikowana Pt NPs pokrywała się materiałem hydrożelowym zbudowanym z włókien rosnących radialnie od powierzchni NPs (potwierdzają to charakterystyczne wzory krzyża maltańskiego obrazowane przy pomocy mikroskopii polaryzacyjnej – **Rys. 15**, wiersz **C**). Wzornictwo materii miękkiej znajduje zastosowania w badaniach komórek, nowoczesnych sensorach czy też przy wytwarzaniu „mądrych” materiałów. Technika wzornictwa wykorzystująca układy trójfazowe jest niezwykle prosta i dużo tańsza niż inne rozwiązania często bazujące na elementach litograficznych.

Zainspirowany możliwościami, jakie niesie za sobą elektrochemicznie wspomagane osadzanie hydrożeli na bazie dibenzoilo-L-cystyny na Pt NPs zdefiniowałem szereg innowacyjnych aspektów badawczych dotyczących tworzenia materii miękkiej na makroskopowych oraz zminiaturyzowanych elektrodach platynowych, które opisałem w pracy [**H11**]. Optymalizacja reakcji polegała na doborze odpowiedniego stężenia żelatora, wartości anodowo przykładanego potencjału, czasu trwania reakcji oraz wielkości i kształtu elektrody pracującej. Cały wysiłek eksperymentalny został opisany a wyniki wyjaśnione w pracy [**H11**]. Niezwykle obiecujący wynik przedstawia **Rys. 16**, na którym widzimy depozyt hydrożelowy (**Rys. 16 – 1**) osadzony dla $E = 1.5 \text{ V}$, $t = 150 \text{ s}$. Po wykonaniu procesu osadzania, zmianie uległa polaryzacja elektrody ($E = -1.5 \text{ V}$) co zapoczątkowało elektrochemicznie kontrolowane odzepienie osadu hydrożelowego od powierzchni elektrody. Odzepienie

depozytu jest najprawdopodobniej wynikiem rozpuszczenia cienkiej warstwy podstawy hydrożelu wynikającej z nagłego wzrostu pH oraz mechanicznego odepchnięcia osadu od powierzchni elektrody przez powstające pęcherzyki H₂. Opracowana metoda może znaleźć wiele nowych i ekscytujących rozwiązań w zautomatyzowanych procesach osadzania, enkapsulacji substancji czynnych w materii hydrożelowej oraz odczepiania gotowego produktu.



Rysunek 16. Obrazy od 1 do 12 reprezentują klatki zarejestrowane mikroskopem optycznym w trakcie elektrochemicznie kontrolowanego katodowego odczepiania depozytu hydrożelowego uprzednio elektrochemicznie osadzonego przy potencjałach anodowych. Parametry osadzania: E = 1.5 V, 40 mM Na₂DBC, 500 mM NaNO₃, t = 150 s (wytworzony depozyt pokazano w części 1). Parametry odczepiania: E = -1.5 V. Wszystkie obrazy wysycono szarością w celu zwiększenia kontrastu. Pasek skali równy jest 100 μm.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H10]: (i) po raz pierwszy zmodyfikowałem układy trójfazowe Pt NPs; (ii) zsyntetyzowałem nowy, hydrofobowy prekursor Pt NPs rozpuszczalny w 1,2-dichloroetanie; (iii) zaproponowałem kilka wzorów Pt NPs; (iv) z wykorzystaniem elektrochemicznie wspomaganym metod lokalnie wytworzyłem depozyty hydrożelowe; (v) zaproponowałem mechanizm samoorganizacji depozytów hydrożelowych.

Podsumowanie innowacyjnych aspektów pracy [H11]: (i) przebadalem wpływ stężenia dibenzoilo-L-cystyny na elektrochemicznie wytwarzane osady hydrożelowe; (ii) przebadalem wpływ parametrów elektrochemicznych na wytwarzane osady

hydrożelowe bazujące na dibenzoilo-L-cystyny; (iii) elektrochemicznie wspomagane wytwarzanie hydrożeli przeprowadziłem na układach uporządkowanych mikroelektrod platynowych; (iv) przeprowadziłem osadzanie hydrożeli na elektrodach w kształcie koła, kwadratu i trójkąta; (v) wykazałem możliwość jednoczesnego osadzania i odczepiania osadu hydrożelowego na/od powierzchni elektrody przykładając odpowiednio potencjał anodowy oraz katodowy.

4.9. Podsumowanie

Niniejszy autoreferat podsumowuje osiągnięcia naukowe opublikowane w **11 pracach** skupiających się na elektrochemii granic cieczowych, elektroanalizie związków posiadających w swojej strukturze grupy aminowe oraz elektrochemicznie kontrolowanym reakcjom tworzenia nowych materiałów. **9 prac opublikowałem** w wydawnictwie Elsevier w czasopismach **Electrochemistry Communications, Electrochimica Acta, Applied Materials Today, Journal of Electroanalytical Chemistry, Journal of Hazardous Materials, Bioelectrochemistry, Trends in Analytical Chemistry**. Po jednej pracy opublikowałem w wydawnictwie **American Chemical Society (Analytical Chemistry)** oraz **Royal Society of Chemistry (Chemical Communications)**. W moich badaniach staram się łączyć badania elektrochemiczne z chemią materiałów, chemią supramolekularną, technikami membranowymi i chemią analityczną. W swoich przyszłych badaniach planuję skupić się na dwóch nurtach: (i) lokalnym osadzaniu nanomateriałów metalicznych i materiałów supramolekularnych dla zastosowań analitycznych oraz (ii) opracowaniu nowych technik separacyjnych wykorzystujących spolaryzowane granice cieczowe.

Sumaryczny impact factor prac wchodzących w osiągnięcie naukowe opisane w niniejszym rozdziale wyniósł **69,6** co daje **średnią wartość równą 6,3 w przeliczeniu na jedną pracę**. **Sumaryczna wartość punktów ministerialnych** prac wchodzących w osiągnięcie naukowe wyniosła **1390** co daje **126 punktów w przeliczeniu na jedną pracę**.

4.10. Odnosniki

- (1) Liu, B.; Mirkin, M. V. Electrochemistry at Microscopic Liquid - Liquid Interfaces. *Electroanalysis* **2000**, *12* (18), 1433–1446. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200012\)12:18<1433::AID-ELAN1433>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200012)12:18<1433::AID-ELAN1433>3.0.CO;2-2).
- (2) Arrigan, D. W. M. Voltammetry of Proteins at Liquid–Liquid Interfaces. *Annu. Reports Sect. "C" (Physical Chem.* **2013**, *109*, 167. <https://doi.org/10.1039/c3pc90007j>.
- (3) Girault, H. H. H. Electrochemistry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions. *Electochim. Acta* **1986**, *43* (3), 383–385. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85002-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85002-8).
- (4) Samec, Z. Electrochemistry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76* (12), 2147–2180.
- (5) Stockmann, T. J.; Zhang, J.; Wren, J. C.; Ding, Z. Hydrophobic Alkylphosphonium Ionic Liquid for Electrochemistry at Ultramicroelectrodes and Micro Liquid|liquid Interfaces. *Electochim. Acta* **2012**, *62*, 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.087>.
- (6) Samec, Z.; Langmaier, J.; Kakiuchi, T. Charge-Transfer Processes at the Interface between Hydrophobic Ionic Liquid and Water. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81* (8), 1473–1488. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-08-36>.
- (7) Koczorowski, Z.; Figaszewski, Z. A.; Petelska, A. D. *Elektrochemia Cieczowych Granic Fazowych*; Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2011. <https://doi.org/10.31338/uw.9788323510055>.
- (8) Gschwend, G. C.; Girault, H. H. Discrete Helmholtz Model : A Single Layer of Correlated Counter-Ions. Metal Oxides and Silica Interfaces, Ion-Exchange and Biological Membranes. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10304–10312. <https://doi.org/10.1039/d0sc03748f>.
- (9) Gavach, C.; Mlodnicka, T.; Guastalla, J. Sur La Possibilité de Phénomènes de Surtension à l'interface Entre Solutions Organiques et Solutions Aqueuses. *C.R. Acad. Sc.* **1968**, *266*, 1196.
- (10) Koryta, J. Electrochemical Polarization Phenomena at the Interface of Two Immiscible Electrolyte Solutions. *Electrochim. Acta* **1979**, *24* (3), 293–300. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)85048-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)85048-3).
- (11) Shao, Y.; Osborne, M. D.; Girault, H. H. Assisted Ion Transfer at Micro-ITIES of Micropipettes Supported at the Tip. **1992**, *318* (1991), 101–109.
- (12) Cai, C.; Mirkin, M. V. Electron Transfer Kinetics at Polarized Nanoscopic Liquid/Liquid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (1), 171–179. <https://doi.org/10.1021/ja055091k>.
- (13) Samec, Z.; Marecek, V.; Weber, J. Detection of an Electron Transfer across the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions by Cyclic Voltammetry with Four-Electrode System. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *96* (1977), 1977–1979.
- (14) Eugster, N.; Fermi, D. J.; Girault, H. H. Photoinduced Electron Transfer at Liquid | Liquid Interfaces : Dynamics of the Heterogeneous Photoreduction of Quinones by Self-Assembled Porphyrin Ion Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4862–4869.
- (15) Fermín, D. J.; Duong, H. D.; Ding, Z.; Brevet, P. F.; Girault, H. H. Photoinduced Electron Transfer at Liquid/Liquid Interfaces. Part III. Photoelectrochemical Responses Involving

- Porphyrin Ion Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (43), 10203–10210.
<https://doi.org/10.1021/ja992215i>.
- (16) González-Fuentes, M. a.; Manríquez, J.; Antaño-López, R.; Godínez, L. a. Electrochemically Driven Transfer of Carboxyl-Terminated PAMAM Dendrimers at the Water/Dichloroethane Interface. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (1), 137–139.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.007>.
- (17) Scanlon, M. D.; Strutwolf, J.; Arrigan, D. W. M. Voltammetric Behaviour of Biological Macromolecules at Arrays of Aqueous|organogel Micro-Interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (34), 10040–10047. <https://doi.org/10.1039/c003323e>.
- (18) Poltorak, L.; Gamero-Quijano, A.; Herzog, G.; Walcarius, A. Decorating Soft Electrified Interfaces: From Molecular Assemblies to Nano-Objects. *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 533–550. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.10.001>.
- (19) Santos, H. A.; García-Morales, V.; Pereira, C. M. Electrochemical Properties of Phospholipid Monolayers at Liquid-Liquid Interfaces. *ChemPhysChem* **2010**, *11* (1), 28–41. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900609>.
- (20) Jänchenová, H.; Štulík, K.; Mareček, V. Adsorption and Ion-Pairing Interactions of Phospholipids in the System of Two Immiscible Electrolyte Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *612* (2), 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.024>.
- (21) Jänchenová, H.; Lhotský, A.; Štulík, K.; Mareček, V. Adsorption and Ion-Pairing Interactions of Phospholipids in the System of Two Immiscible Electrolyte Solutions Part I. The Behaviour of Lecithin at the Water/1,2-Dichloroethane Interface, Compared with That of Trimethyloctadecylammonium Cation. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601* (1–2), 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.10.025>.
- (22) Kakiuchi, T.; Kondo, T.; Senda, M. Divalent Cation-Induced Phase Transition of Phosphatidylserine Monolayer at the Polarized Oil-Water Interface and Its Influence on the Ion-Transfer Processes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3270–3276.
- (23) Malkia, A.; Liljeroth, P.; Kontturi, K. Membrane Activity of Ionisable Drugs - A Task for Liquid-Liquid Electrochemistry? *Electrochem. Commun.* **2003**, *5* (6), 473–479.
[https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00107-3).
- (24) Grandell, D.; Murtomaki, L.; Kontturi, K.; Sundholm, G. Phospholipid Monolayers Studied by a Combination of Cyclic Voltammetry and Langmuir Techniques at the Water 1,2-Dichloroethane Interface. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *463*, 242–247.
- (25) Ulmeanu, S.; Lee, H. J.; Girault, H. H. Voltammetric Characterisation of Polyelectrolyte Adsorption/Transfer at the Water/1,2-DCE Interface. *Electrochem. commun.* **2001**, *3* (10), 539–543. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00209-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00209-0).
- (26) Slevin, C. J.; Malkia, A.; Liljeroth, P.; Toiminen, M.; Kyosti Kontturi. Electrochemical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Deposited at Liquid - Liquid Interfaces. *Langmuir* **2003**, *19*, 1287–1294.
- (27) Katano, H.; Kameoka, I.; Murayama, Y.; Tatsumi, H.; Tsukatani, T.; Makino, M. Voltammetric Study of the Transfer of Polyammonium Ions at Nitrobenzene / Water Interface. *Anal. Sci.* **2004**, *20* (November), 1581–1585.
<https://doi.org/10.2116/analsci.20.1581>.
- (28) Hakkarainen, S.; Gilbert, S. L.; Kontturi, A.-K.; Kontturi, K. Amperometric Method for Determining the Degree of Complexation of Polyelectrolytes with Cationic Surfactants.

- J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *272* (2), 404–410.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.033>.
- (29) Zhang, L.; Kitazumi, Y.; Kakiuchi, T. Potential-Dependent Adsorption and Transfer of Poly(Diallyldialkylammonium) Ions at the Nitrobenzene|water Interface. *Langmuir* **2011**, *27* (21), 13037–13042. <https://doi.org/10.1021/la2028077>.
- (30) Riva, J. S.; Beltramo, D. M.; Yudi, L. M. Adsorption–Desorption Mechanism of a Cationic Polyelectrolyte Based on Dimethylaminoethyl Polymethacrylates at the Water/1,2-Dichloroethane Interface. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 370–377.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.156>.
- (31) Cámara, C. I.; Quiroga, M. V. C.; Wilke, N.; Jimenez-Kairuz, A.; Yudi, L. M. Effect of Chitosan on Distearoylphosphatidylglycerol Films at Air/Water and Liquid/Liquid Interfaces. *Electrochim. Acta* **2013**, *94*, 124–133.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.137>.
- (32) Riva, J. S.; Iglesias, R.; Yudi, L. M. Electrochemical Adsorption of a Cationic Cellulosic Polymer by Ion Pair Formation at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions. *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 584–591.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.008>.
- (33) Riva, J. S.; Yudi, L. M. The Effect of the Functionalization and Molecular Weight of Cationic Dextran Polyelectrolytes on Their Electrochemical Behavior at the Water/1,2-Dichloroethane Interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (3), 1644–1652.
<https://doi.org/10.1039/c4cp03483j>.
- (34) Riva, J. S.; Cámara, C. I.; Juarez, A. V.; Yudi, L. M. Electrochemical Behaviour of Cationic Polyelectrolytes at a Polarized Liquid/Liquid Interface. *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *44* (12), 1381–1392. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0747-2>.
- (35) Herzog, G.; Kam, V.; Arrigan, D. W. M. Electrochemical Behaviour of Haemoglobin at the Liquid/Liquid Interface. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (24), 7204–7209.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.072>.
- (36) Herzog, G.; Eichelmann-Daly, P.; Arrigan, D. W. M. Electrochemical Behaviour of Denatured Haemoglobin at the Liquid|liquid Interface. *Electrochem. commun.* **2010**, *12* (3), 335–337. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.020>.
- (37) Poltorak, L.; Meijden, N. Van Der; Oonk, S.; Sudhölter, E. J. R.; Puit, M. De. Acid Phosphatase Behaviour at an Electrified Soft Junction and Its Interfacial Co-Deposition with Silica. *Electrochem. commun.* **2018**, *94* (July), 27–30.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.07.022>.
- (38) Kakiuchi, T. Electrochemical Instability of the Liquid|liquid Interface in the Presence of Ionic Surfactant Adsorption. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *536* (1–2), 63–69.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01204-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01204-4).
- (39) Kakiuchi, T. Potential-Dependent Adsorption and Partitioning of Ionic Components at a Liquid|liquid Interface. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *496* (1–2), 137–142.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00310-7).
- (40) Fermin, D.; Duong, H.; Ding, Z.; Brevet, P.; Girault, H. Solar Energy Conversion Using Dye-Sensitised Liquid|liquid Interfaces. *Electrochem. commun.* **1999**, *1*, 29–32.
[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481\(98\)00009-5](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1388-2481(98)00009-5).
- (41) Böker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P. Self-Assembly of Nanoparticles at Interfaces.

- Soft Matter* **2007**, *3* (10), 1231. <https://doi.org/10.1039/b706609k>.
- (42) Smirnov, E.; Scanlon, M. D.; Momotenko, D.; Vrabel, H.; Méndez, M. A.; Brevet, P.-F.; Girault, H. H.; Scanlon, D.; Me, M. A. Gold Metal Liquid-Like Droplets. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 9471–9481. <https://doi.org/10.1021/nn503644v>.
- (43) Jensen, H.; Fermín, D. J.; Moser, J. E.; Girault, H. H. Organization and Reactivity of Nanoparticles at Molecular Interfaces. Part I. Photoelectrochemical Responses Involving TiO₂ Nanoparticles Assembled at Polarizable Water|1,2-Dichloroethane Junctions. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10908–10914. <https://doi.org/10.1021/jp0261253>.
- (44) Fermin, D. J.; Jensen, H.; Moser, J. E.; Girault, H. H. Organisation and Reactivity of Nanoparticles at Molecular Interfaces. Part II. ‡ Dye Sensitisation of TiO₂ Nanoparticles Assembled at the Water/1,2-Dichloroethane Interface. *PhysChemPhys* **2003**, *4* (1), 85–89.
- (45) Su, B.; Fermín, D. J.; Abid, J. P.; Eugster, N.; Girault, H. H. Adsorption and Photoreactivity of CdSe Nanoparticles at Liquid|liquid Interfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *583* (2), 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.01.043>.
- (46) Toth, P. S.; Rodgers, A. N. J.; Rabiou, A. K.; Dryfe, R. A. W. Electrochemical Activity and Metal Deposition Using Few-Layer Graphene and Carbon Nanotubes Assembled at the Liquid–Liquid Interface. *Electrochem. commun.* **2015**, *50*, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.10.010>.
- (47) Rodgers, A. N. J.; Booth, S. G.; Dryfe, R. A. W. Particle Deposition and Catalysis at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions (ITIES): A Mini-Review. *Electrochem. commun.* **2014**, *47*, 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.009>.
- (48) Trojánek, A.; Mareček, V.; Samec, Z. Visualization of the Interfacial Turbulence Associated with Remarkable Faradaic Current Amplification at a Polarized Water/1,2-Dichloroethane Interface. *Electrochem. commun.* **2017**, *80*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.04.019>.
- (49) Etienne, M.; Cortot, J.; Walcarius, A. Preconcentration Electroanalysis at Surfactant-Templated Thiol-Functionalized Silica Thin Films. *Electroanalysis* **2007**, *19* (2–3), 129–138. <https://doi.org/10.1002/elan.200603677>.
- (50) Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J. Electrochemically Assisted Self-Assembly of Mesoporous Silica Thin Films. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (8), 602–608. <https://doi.org/10.1038/nmat1951>.
- (51) Zhang, X.; Wu, W.; Wang, J.; Liu, C. Evaporation-Induced Self-Assembly of Amino-Functionalized Mesoporous Silica Thin Films by Sol?Gel Process. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90* (3), 965–968. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01477.x>.
- (52) Poltorak, L.; Herzog, G.; Walcarius, A. In-Situ Formation of Mesoporous Silica Films Controlled by Ion Transfer Voltammetry at the Polarized Liquid–Liquid Interface. *Electrochem. Commun.* **2013**, *37*, 76–79. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.10.018>.
- (53) Poltorak, L.; Herzog, G.; Walcarius, A. Electrochemically Assisted Generation of Silica Deposits Using a Surfactant Template at Liquid/Liquid Microinterfaces. *Langmuir* **2014**, *30* (38). <https://doi.org/10.1021/la501938g>.

- (54) Poltorak, L.; Morakchi, K.; Herzog, G.; Walcarius, A. Electrochemical Characterization of Liquid-Liquid Micro-Interfaces Modified with Mesoporous Silica. *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.129>.
- (55) Cheng, Y.; Schiffrin, D. J. Electrodeposition of Metallic Gold Clusters at the Water/1,2-Dichloroethane Interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (1), 3865. <https://doi.org/10.1039/ft9969203865>.
- (56) Platt, M.; Dryfe, R. A. W. Electrodeposition at the Liquid/Liquid Interface: The Chronoamperometric Response as a Function of Applied Potential Difference. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599* (2), 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.06.002>.
- (57) Johans, C.; Lahtinen, R.; Kontturi, K.; Schiffrin, D. J. Nucleation at Liquid|liquid Interfaces: Electrodeposition without Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *488* (2), 99–109. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00185-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00185-6).
- (58) Johans, C.; Kontturi, K.; Schiffrin, D. J. Nucleation at Liquid|liquid Interfaces: Galvanostatic Study. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *526* (1–2), 29–35. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00763-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00763-5).
- (59) Zhu, X.; Qiao, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Yin, X.; Gu, J.; Chen, Y.; Zhu, Z.; Li, M.; Shao, Y. Fabrication of Metal Nanoelectrodes by Interfacial Reactions. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (14), 7001–7008. <https://doi.org/10.1021/ac501119z>.
- (60) Maeda, K.; Jänchenová, H.; Lhotský, A.; Stibor, I.; Budka, J.; Mareček, V. Formation of a Polymer Layer from Monomers Adsorbed at a Liquid | Liquid Interface. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *516* (1–2), 103–109. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00658-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00658-1).
- (61) Mareček, V.; Jänchenová, H.; Stibor, I.; Budka, J. Compact Poly-Pyrrole Layers Formed at a Liquid|liquid Interface. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575* (2), 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.021>.
- (62) Toth, P. S.; Rabi, A. K.; Dryfe, R. A. W. W. Controlled Preparation of Carbon Nanotube-Conducting Polymer Composites at the Polarisable Organic/Water Interface. *Electrochem. commun.* **2015**, *60*, 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.022>.
- (63) Zhu, H.; Gao, L.; Li, M.; Yin, H.; Wang, D. Fabrication of Free-Standing Conductive Polymer Films through Dynamic Three-Phase Interline Electropolymerization. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (12), 1479–1483. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.09.029>.
- (64) Li, M.; Zhu, H.; Mao, X.; Xiao, W.; Wang, D. Electropolymerization of Polypyrrole at the Three-Phase Interline: Influence of Polymerization Conditions. *Electrochim. Acta* **2013**, *92*, 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.016>.
- (65) Zhu, H.; Li, M.; Wang, D.; Zhou, S.; Peng, C. Interfacial Synthesis of Free-Standing Asymmetrical PPY-PEDOT Copolymer Film with 3D Network Structure for Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9), A1820–A1825. <https://doi.org/10.1149/2.1401707jes>.
- (66) Gergely, A.; Inzelt, G. Electropolymerization of 3-Methylthiophene at Liquid 3-Methylthiophene | Aqueous Solution | Graphite Three-Phase Junction. *Electrochem. commun.* **2001**, *3* (12), 753–757. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00261-2).
- (67) Bak, E.; Donten, M.; Skompska, M.; Stojek, Z. Electrodeposition of Poly(N-

- Vinylcarbazole) at the Three-Phase Junction. Formation of Very Different Polymer Structures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (48), 24635–24641. <https://doi.org/10.1021/jp063935w>.
- (68) Gao, L.; Mao, X.; Zhu, H.; Xiao, W.; Gan, F.; Wang, D. Electropolymerization of PEDOT on CNTs Conductive Network Assembled at Water/Oil Interface. *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.053>.
- (69) Li, D.; Li, Y.; Feng, Y.; Hu, W.; Feng, W. Hierarchical Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposites Prepared by Interfacial Electrochemical Polymerization for Flexible Solid-State Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (5), 2135–2143. <https://doi.org/10.1039/C4TA05643D>.
- (70) Scanlon, M. D.; Strutwolf, J.; Blake, A.; Iacopino, D.; Quinn, A. J.; Arrigan, D. W. M. Ion-Transfer Electrochemistry at Arrays of Nanointerfaces between Immiscible Electrolyte Solutions Confined within Silicon Nitride Nanopore Membranes. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (14), 6115–6123. <https://doi.org/10.1021/ac1008282>.
- (71) Sairi, M.; Chen-Tan, N.; Neusser, G.; Kranz, C.; Arrigan, D. W. M. Electrochemical Characterisation of Nanoscale Liquid|Liquid Interfaces Located at Focused Ion Beam-Milled Silicon Nitride Membranes. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 98–105. <https://doi.org/10.1002/celec.201402252>.
- (72) Liu, Y.; Holzinger, A.; Knittel, P.; Poltorak, L.; Gamero-Quijano, A.; Rickard, W. D. A.; Walcarius, A.; Herzog, G.; Kranz, C.; Arrigan, D. W. M. Visualization of Diffusion within Nanoarrays. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (13), 6689–6695. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00513>.
- (73) Dryfe, R. A. W.; Holmes, S. M. Zeolitic Rectification of Electrochemical Ion Transfer. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *483* (1–2), 144–149.
- (74) Platt, M.; Dryfe, R. A. W.; Roberts, E. P. L. Voltammetry with Liquid / Liquid Microarrays : Characterization of Membrane Materials. *Langmuir* **2003**, *19* (13), 8019–8025.
- (75) Chen, Y.; Bian, S.; Gao, K.; Cao, Y.; Wu, H.; Liu, C.; Jiang, X.; Sun, X. Studies on the Meso-Sized Selectivity of a Novel Organic/Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Membrane. *J. Memb. Sci.* **2014**, *457*, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.035>.
- (76) Lillie, G. C.; Dryfe, R. A. W.; Holmes, S. M. Zeolite-Membrane Modulation of Simple and Facilitated Ion Transfer. *Analyst* **2001**, *126* (11), 1857–1860. <https://doi.org/10.1039/b105056g>.
- (77) Herzog, G.; Beni, V. Stripping Voltammetry at Micro-Interface Arrays: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *769*, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.031>.
- (78) Herzog, G. Recent Developments in Electrochemistry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions for Ion Sensing. *Analyst* **2015**, *140* (12), 3888–3896. <https://doi.org/10.1039/C5AN00601E>.
- (79) Arrigan, D. W. M.; Herzog, G. Theory of Electrochemistry at Miniaturised Interfaces between Two Immiscible Electrolyte Solutions. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *1* (1), 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.01.003>.
- (80) Scanlon, M. D.; Arrigan, D. W. M. M. Enhanced Electroanalytical Sensitivity via Interface Miniaturisation: Ion Transfer Voltammetry at an Array of Nanometre Liquid-Liquid Interfaces. *Electroanalysis* **2011**, *23* (4), 1023–1028.

<https://doi.org/10.1002/elan.201000667>.

- (81) Rimboud, M.; Hart, R. D.; Becker, T.; Arrigan, D. W. M. Electrochemical Behaviour and Voltammetric Sensitivity at Arrays of Nanoscale Interfaces between Immiscible Liquids. *Analyst* **2011**, *136* (22), 4674–4681. <https://doi.org/10.1039/c1an15509a>.
- (82) Sairi, M.; Strutwolf, J.; Mitchell, R. a.; Silvester, D. S.; Arrigan, D. W. M. Chronoamperometric Response at Nanoscale Liquid–Liquid Interface Arrays. *Electrochim. Acta* **2013**, *101*, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.062>.
- (83) Liu, Y.; Sairi, M.; Neusser, G.; Kranz, C.; Arrigan, D. W. M. Achievement of Diffusional Independence at Nanoscale Liquid–Liquid Interfaces within Arrays. *Anal Chem* **2015**, *87* (11), 5486–5490. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01162>.
- (84) Liu, Y.; Strutwolf, J.; Arrigan, D. W. M. M. Ion-Transfer Voltammetric Behavior of Propranolol at Nanoscale Liquid–Liquid Interface Arrays. *Anal Chem* **2015**, *87* (8), 4487–4494. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00461>.
- (85) Xie, L.; Huang, X.; Lin, X.; Su, B. Nanoscopic Liquid/Liquid Interface Arrays Supported by Silica Isoporous Membranes: Trans-Membrane Resistance and Ion Transfer Reactions. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *784*, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.007>.
- (86) Huang, X.; Xie, L.; Lin, X.; Su, B. Permselective Ion Transport Across the Nanoscopic Liquid/Liquid Interface Array. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (12), 6563–6569. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01383>.
- (87) Jiang, X.; Gao, K.; Hu, D.; Wang, H.; Bian, S.; Chen, Y. Ion-Transfer Voltammetric Determination of Folic Acid at Meso-Liquid–Liquid Interface Arrays. *Analyst* **2015**, *140* (8), 2823–2833. <https://doi.org/10.1039/C4AN02011A>.
- (88) Senthilkumar, S.; Dryfe, R. A. W.; Saraswathi, R. Size-Selective Voltammetry: Modification of the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions by Zeolite Y. *Langmuir* **2007**, *23* (6), 3455–3461.
- (89) Hu, D.; Wang, H.; Gao, K.; Jiang, X.; Wang, M.; Long, Y.; Chen, Y. Anion Transfer across “Anion Channels” at the Liquid/Liquid Interface Modified by Anion-Exchange Membrane. *RSC Adv.* **2014**, *4* (100), 57035–57040. <https://doi.org/10.1039/C4RA09985K>.
- (90) Stojanovic, M. N.; de Prada, P.; Landry, D. W. Aptamer-Based Folding Fluorescent Sensor for Cocaine. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (21), 4928–4931. <https://doi.org/10.1021/ja0038171>.
- (91) de Jong, M.; Slegers, N.; Kim, J.; Van Durme, F.; Samyn, N.; Wang, J.; De Wael, K. Electrochemical Fingerprint of Street Samples for Fast On-Site Screening of Cocaine in Seized Drug Powders. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (3), 2364–2370. <https://doi.org/10.1039/C5SC04309C>.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

5.1. Krótkie i długie międzynarodowe staże naukowe

06.2019	Tygodniowy pobyt naukowy mający na celu nawiązanie współpracy z prof. Rafael Gómez Ramírez, University of Alcalá, Hiszpania.
11.2018 – 12.2019	Naukowiec wizytujący na Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Holandia.
06.2017	Pobyt naukowy mający na celu elektroanalityczne badania związków psychoaktywnych. Nawiązanie współpracy z dr. Marcel de Puit, Dutch Forensic Institute, Holandia.
12.2016 – 02.2018	Seria krótkich wizyt naukowych mających na celu badania osadzanych dwuwarstw lipidowych. Nawiązanie współpracy z prof. Pascal Jonkheijm, Twente University, Faculty of Science and Technology, Molecular Nanofabrication Group, Holandia.
11.2015 – 10.2018	Staż typu postdoc na Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Holandia.
10.2012 – 10.2015	Studia doktorskie na University of Lorraine, Francja.
01.2011 – 06.2011	Udział w programie Erasmus. Bielefeld University, Niemcy.

5.2. Publikacje naukowe (baza JRC) nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego będącego podstawą wniosku habilitacyjnego

P12

K. Sipa*, K. Kowalewska, A. Leniart, A. Walcarius, G. Herzog, S. Skrzypek, **L. Poltorak***, Electrochemically assisted polyamide deposition at three-phase junction, Electrochemistry Communications, 123 (2021) 106910

Punkty MNiSW	100
Impact factor	4.333

P13

K. Kowalewska, T. Prieto, S. Skrzypek, J. Cano, R.G. Ramírez* and **L. Poltorak***, Electroanalytical study of five carbosilane dendrimers at the interface between two immiscible electrolyte solutions, Analyst 146 (2021) 1376-1375

Punkty MNiSW	100
Impact factor	3.978

P14

Z. Liu*, H. Onay, F. Guo, J. Chen, **L. Poltorak**, P. Hedayati, E.J.R Sudholter, Calcium carbonate modified surfaces by electrocrystallization to study anionic surfactant adsorption, Energy and Fuels, 35 (2021) 1358-1370

Punkty MNiSW	100
Impact factor	3.421

P15

K. Rudnicki, K. Sipa, P. Borgul, M. Brycht, S. Skrzypek, L. Poltorak* , Electrochemical sensing of fluoroquinolone antibiotics, Trends in Analytical Chemistry 128 (2020) 115907.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor	9.801
P16	
K. Petrov, L. Paltrinieri, L. Poltorak* , L.C.P.M. de Smet, E.J.R. Sudhölter, Cation-exchange membrane for phosphate recovery in electrochemically assisted adsorption-desorption process, Chemical Communications 56 (2020) 5046-5049.	
Punkty MNiSW	200
Impact factor	5.996
P17	
K. Rudnicki, L. Poltorak* , S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter; Ion transfer voltammetry for analytical screening of fluoroquinolone antibiotics at the water – 1,2-dichloroethane interface, Analytica Chimica Acta 1085 (2019) 75-84.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	5.997
P18	
R. M. Haaring, N. Kumar, D. Bosma, L. Poltorak* , E.J.R. Sudholter, Electrochemically-assisted deposition of calcite for application in surfactant adsorption studies, Energy&Fuels, 33 (2019) 805-813.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	3.421
P19	
L. Paltrinieri, L. Poltorak , L. Chu, T. Puts, W. van Baak, E.J.R. Sudhölter and L.C.P.M. de Smet, Hybrid polyelectrolyte-anion exchange membrane and its interaction with phosphate, Reactive and Functional Polymers, 133 (2018) 126-135.	
Punkty MNiSW	70
Impact factor	3.333
P20	
L. Poltorak* , M.L. Verheijden, D. Bosma, P. Jonkheijm, L.C.P.M. de Smet and E.J.R. Sudhölter, Lipid bilayers cushioned with polyelectrolyte-based films on doped silicon surfaces, BBA Biomembranes, 1860 (2018) 2669-2680.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	3.411
P21	
K. Rudnicki, L. Poltorak* , S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter; Fused silica micro-capillaries used for a simple miniaturization of the electrified liquid – liquid interface, Analytical Chemistry, 90 (2018) 7112-7116.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor	6.785
P22	
A. Cao, M. Shan, L. Paltrinieri, W. H. Evers, L. Chu, L. Poltorak , J. H. Klootwijk, B. Seoane, J. Gascon, E.J.R. Sudhölter and L.C.P.M. de Smet; Enhanced vapour sensing using silicon nanowire devices coated with Pt nanoparticle functionalized porous organic frameworks, Nanoscale, 10 (2018) 6884-6891.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor	6.895
P23	

Y. Liu, A. Holzinger, P. Knittel, L. Poltorak , A. Gamero-Quijano, W. Rickard, A. Walcarius, G. Herzog, C. Kranz, D. Arrigan; Visualization of Diffusion within Nanoarrays, Analytical Chemistry, 88 (2016) 6689-6695.	
Punkty MNiSW	140
Impact factor	6.785
P24	
L. Poltorak , M. Hébrant, M. Afsharian, M. Etienne, G. Herzog, A. Walcarius; Local pH changes triggered by photoelectrochemistry for silica condensation at the liquid-liquid interface, Electrochimica Acta 188 (2016) 71-77.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	6.215
Prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora	
P25	
L. Poltorak , K. Morakchi, G. Herzog, A. Walcarius; Electrochemical Characterization of liquid-liquid micro-interfaces modified with mesoporous silica, Electrochimica Acta 179 (2015) 9-15 (special issue).	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	6.215
P26	
L. Poltorak , M. Dossot, G. Herzog, A. Walcarius; Interfacial processes studied by coupling electrochemistry at the polarized liquid-liquid interface with in situ confocal Raman spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics 16 (2014) 26955-26962.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	3.430
P27	
L. Poltorak , G. Herzog, A. Walcarius; Electrochemically Assisted Generation of Silica Deposits Using a Surfactant Template at Liquid/Liquid Microinterfaces, Langmuir 30 (2014) 11453-11463.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	3.557
P28	
L. Poltorak , G. Herzog, A. Walcarius; In-situ formation of mesoporous silica films controlled by ion transfer voltammetry at the polarized liquid-liquid interface, Electrochemistry Communications 37, (2013) 76-79.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	4.333
P29	
M. Naumowicz, Z.A. Figaszewski, L. Poltorak ; Electrochemical impedance spectroscopy as a useful method for examination of the acid-base equilibria at interface separating electrolyte solution and phosphatidylcholine bilayer, Electrochimica Acta 91 (2013) 367-372.	
Punkty MNiSW	100
Impact factor	6.215
Podsumowanie	
Pierwszy autor	13/29
Autor wiodący (nie pierwszy, równy wkład eksperymentalny)	6/29
Autor korespondencyjny	18/29
Autor korespondencyjny (po obronie doktoratu)	18/24
Średnia ilość opublikowanych prac naukowych na rok po obronie doktoratu	4.8

Średnia wartość wskaźnika impact factor dla jednej pracy	~5.7
Średnia wartość punktów MNiSW dla jednej pracy	~118
Sumaryczny impact factor	~163.7
Sumaryczna wartość punktów ministerialnych	3420
5.3. Publikacje spoza bazy JCR	
P30	
P. Borgul, K. Rudnicki, K. Sipa, M. Brycht, S. Skrzypek, Ł. Pótorak* , Od elektrod węglowych do spolaryzowanych granic cieczowych. Praca przeglądowa dotycząca elektrochemicznego oznaczania antybiotyków fluorochinolonowych. Biomedycyna, środowisko i zdrowie. Teoria i praktyka. Wydawnictwo ArchaeGraph. 2020, 31-44.	
Punkty MNiSW	20
Impact factor	-

5.4. Zrealizowane oraz bieżące projekty naukowe.	
Projekt 01	
Nazwa jednostki finansującej	Narodowe Centrum Nauki – PRELUDIUM 17
Czas trwania projektu	02.2021 – 02.2024
Tytuł w języku angielskim	Electrochemically controlled polarized liquid – liquid interface modification with polyamides
Tytuł w języku polskim	Elektrochemiczna modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych materiałami poliamidowymi
Rola w projekcie	Opiekun naukowy projektu
Kierownik projektu	mgr. Karolina Kowalewska
Projekt 02	
Nazwa jednostki finansującej	RSC – Royal Society of Chemistry - International Exchanges 2020 Round 2
Czas trwania projektu	2021 - 2022
Tytuł w języku angielskim	Electrochemical Hydrogen Peroxide Production through Water Oxidation at the LiquidLiquid Interface
Rola w projekcie	Kierownik projektu po stronie polskiej
Kierownik projektu	dr Samuel Perry, dr Łukasz Pótorak
Projekt 03	
Nazwa jednostki finansującej	Wewnętrzne konkursy badawcze Uniwersytetu Łódzkiego - Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) (2020).
Czas trwania projektu	2021 - 2024
Tytuł w języku angielskim	New functionalized membranes for heavy metals recovery.
Rola w projekcie	Opiekun naukowy
Przyznana kwota finansowania	360 000 PLN
Kierownik projektu	dr Bosirul Hoque
Projekt 04	
Nazwa jednostki finansującej	Wewnętrzne konkursy badawcze Uniwersytetu Łódzkiego - Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) (2020).
Czas trwania projektu	2021 - 2024
Tytuł w języku angielskim	Nano-bio-materials and polarizable soft junctions.
Rola w projekcie	Opiekun naukowy
Przyznana kwota finansowania	360 000 PLN

Kierownik projektu	dr. Mohammad Rizwan
Projekt 05	
Nazwa jednostki finansującej	Narodowe Centrum Nauki – SONATA 15
Czas trwania projektu	09.2019 – 09.2022
Tytuł w języku angielskim	Miniaturization for electrochemistry. Electrochemical sensors for presumptive illicit drugs detection - SmallDrugSens.
Tytuł w języku polskim	Miniaturyzacja dla elektrochemii. Sensory elektrochemiczne do wykrywania substancji narkotycznych - SmallDrugSens.
Rola w projekcie	Kierownik projektu
Przyznana kwota finansowania	968 534 PLN
Projekt 06	
Nazwa jednostki finansującej	Narodowe Centrum Nauki – PRELUDIUM 15
Czas trwania projektu	02.2019 – 02.2021
Tytuł w języku angielskim	Micro-patterned membranes constructed on the basis of heat-shrinkable polymeric films as innovative electrified liquid-liquid interface supports for sensing applications.
Tytuł w języku polskim	Porowate membrany na bazie polimerowych folii termokurczliwych jako nowoczesne sensory oparte na spolaryzowanych granicach cieczowych.
Rola w projekcie	Aktywny udział w projekcie bazujący na współpracy naukowej.
Kierownik projektu	mgr Konrad Rudnicki
Projekt 07	
Nazwa jednostki finansującej	NanoNextNL (a micro and nano-technology consortium of the Government of The Netherlands and 130 partners).
Czas trwania projektu	10.2015 – 10.2016
Tytuł w języku angielskim	Impedimetric characterization of silicon-silicon oxide wafers modified with lipid bilayers cushion with polyelectrolyte multilayer.
Rola w projekcie	Główny wykonawca
Kierownik projektu	prof. Ernst J.R. Sudhölter
Projekt 08	
Nazwa jednostki finansującej	NanoNextNL (a micro and nano-technology consortium of the Government of The Netherlands and 130 partners)
Czas trwania projektu	10.2016 – 10.2018
Tytuł w języku angielskim	pH trigger hydrogel shaping
Rola w projekcie	Aktywny udział w projekcie będący częścią moich obowiązków w ramach zatrudnienia na stanowisku post-doc finansowanym przez Chemical Engineering department at Delft University of Technology.
Kierownicy projektu	prof. Jan va Esch / dr Eduardo Mendes
Projekt 09	
Nazwa jednostki finansującej	Wetsus – European centre of excellence for sustainable water technology (Leeuwarden, the Netherlands)
Czas trwania projektu	10.2016 – 10.2018
Tytuł w języku angielskim	Ion exchange membranes for phosphate recovery

Rola w projekcie	Aktywny udział w projekcie będący częścią moich obowiązków w ramach zatrudnienia na stanowisku post-doc finansowanym przez Chemical Engineering department at Delft University of Technology.
Kierownicy projektu	prof. Ernst Sudhölter / dr Louis de Smet.
Projekt 10	
Nazwa jednostki finansującej	Shell Global Solutions
Czas trwania projektu	10.2016 – 10.2018
Tytuł w języku angielskim	Surfactant enhanced oil recovery
Rola w projekcie	Aktywny udział w projekcie będący częścią moich obowiązków w ramach zatrudnienia na stanowisku post-doc finansowanym przez Chemical Engineering department at Delft University of Technology.
Kierownicy projektu	prof. Ernst Sudhölter
Projekt 11	
Nazwa jednostki finansującej	L'École doctorale SESAMES
Czas trwania projektu	09.2012 – 09.2015
Tytuł w języku angielskim	Electrochemical modification of the liquid–liquid interface with mesoporous silica
Rola w projekcie	Główny wykonawca
Kierownicy projektu	dr hab. Alain Walcarius / dr hab. Gregoire Herzog

5.5. Projekty w trakcie oceny (złożone w 2020).	
Projekt złożony 12	
Nazwa jednostki finansującej	Narodowe Centrum Nauki – Sheng 2
Krótki opis	Projekt złożony we współpracy z prof. Lin Zhang. Tytuł projektu w języku angielskim: „Biphasic electrified soft junctions for wireless bioelectrocatalysis”. Wnioskowana kwota finansowania po stronie polskiej: 441 850 Euro.
Projekt złożony 13	
Nazwa jednostki finansującej	Polsko-Amerykańska Komisja Fulbrighta - Fulbright Program 2020
Krótki opis	Projekt złożony we współpracy z Panem Michael L. Samulevich (The University of Scranton, Scranton, USA). Pan Samulevich planuje odbyć 10 miesięczny staż naukowy (badania substancji psychoaktywnych na spolaryzowanych granicach cieczowych) pod moją opieką. W przypadku pozytywnego rozpatrzenia wniosku planowany staż rozpocznie się 09.2021.
Projekt złożony 14	
Nazwa jednostki finansującej	Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego – Wniosek w sprawie przyznania środków finansowych na realizację inwestycji związanej z działalnością naukową (2020).
Krótki opis	Tytuł projektu w języku polskim: Budowa Laboratorium Nowoczesnych Technik Syntetycznych oraz Modyfikowanych Granic Fazowych Wnioskowana kwota finansowania: 1 770 771 PLN Rola w projekcie: osoba odpowiedzialna za przygotowanie oraz wysłanie wniosku.
Projekt złożony 15	

Nazwa jednostki finansującej	Wewnętrzne konkursy badawcze Uniwersytetu Łódzkiego - Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) (2020).
Krótki opis	Grant aparaturowy Tytuł projektu w języku polskim: Pracowania druku 3D dla zastosowań elektrochemicznych Tytuł projektu w języku angielskim: 3D printing laboratory for electrochemical applications Rola w projekcie: kierownik projektu Wnioskowana kwota finansowania: 88 800 PLN
Projekt złożony 16	
Nazwa jednostki finansującej	Stypendium rządu Egipskiego (2020)
Krótki opis	Projekt przygotowany we współpracy z Panem Almontaser bellah Hamed Ali (Pharmaceutical Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Assiut University, Assiut, Egypt). Tytuł projektu w języku angielskim: Electrochemical study of the PDE5 inhibitors at the macroscopic and miniaturized polarized liquid – liquid interfaces. Wnioskowana kwota finansowania: Rząd egipski pokrywa 12 miesięczny pobyt naukowy w jednostce polskiej. Rola w projekcie: opiekun naukowy

5.6. Projekty niezakwalifikowane do finansowania	
Projekt niezakwalifikowany 17	
Nazwa jednostki finansującej	Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej – Wymiana bilateralna naukowców – FRANCJA (2020)
Krótki opis	Projekt złożony we współpracy z dr. Gregoire Herzog (Laboratory of Physical Chemistry and Microbiology for the Environment, Joint Research Unit - UMR 7564, CNRS / Université de Lorraine). Tytuł projektu w języku polskim: Elektrochemia i spektroskopia Ramanowska na nowo odkrywa polikondensację międzyfazową poliamidów. Tytuł projektu w języku angielskim: Rediscovering polyamides interfacial polycondensation with electrochemistry and Raman spectroscopy. Wnioskowana kwota finansowania: 21 650 PLN
Projekt niezakwalifikowany 18	
Nazwa jednostki finansującej	Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej – Polskie Powroty (2018)
Krótki opis	Tytuł projektu w języku angielskim: DrugSens - Presumptive Electrochemical Sensors for drugs of abuse detection Wnioskowana kwota finansowania: 2 028 600 PLN Rola w projekcie: kierownik projektu
Projekt niezakwalifikowany 19	
Nazwa jednostki finansującej	Horizon 2020 - H2020-MSCA-IF-2018
Krótki opis	Tytuł projektu w języku angielskim: ElectroDrugSens Wnioskowana kwota finansowania: 149 626 EURO

	Rola w projekcie: kierownik projektu
Projekt niezakwalifikowany 20	
Nazwa jednostki finansującej	HOMING PLUS - Fundacja na rzecz Nauki Polskiej
Krótki opis	Tytuł projektu w języku angielskim: DrugSens - Presumptive Electrochemical Sensors for Drug of Abuse Detection Rola w projekcie: kierownik projektu
Projekt niezakwalifikowany 21	
Nazwa jednostki finansującej	NWO – Materials for sustainability (2017)
Krótki opis	Tytuł projektu w języku angielskim: A Self-Assembled Photolyser Wnioskowana kwota finansowania: 350 000 Euro Rola w projekcie: co-applicant, główny wykonawca
Projekt niezakwalifikowany 22	
Nazwa jednostki finansującej	NWO – Veni (2017)
Krótki opis	Tytuł projektu w języku angielskim: Soft interface for energy conversion Wnioskowana kwota finansowania: 250 000 Euro Rola w projekcie: kierownik projektu

5.7. Członkostwo w stowarzyszeniach i radach naukowych.	
Od 2020	Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
Od 2020	Członek Zespołu Podstawowych Problemów Technik Analitycznych Polskiej Akademii Nauk.
Od 2020	Członek Zespołu ds. Doskonałości naukowe (Wydział Chemii, UŁ).
Od 2020	Sekretarz Rady Rozwoju Młodych Naukowców przy UŁ.
Od 2019	Członek Zespołu ds. Mobilności Studentów (Wydział Chemii, UŁ).
Od 2019	Przewodniczący zespołu ds. Pozyskiwania Grantów Aparaturowych (Wydział Chemii, UŁ).
Od 2013	Członek International Society of Electrochemistry.
2012-2014	Członek Société Chimique de France.
2011-2012	Członek Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
2005-2007	Członek Studenckiego Koła Naukowego Uniwersytetu w Białymstoku.

5.8. Nagrody naukowe.	
11.2020	Nagroda JM Rektora UŁ za osiągnięcia naukowe finansowana z funduszu rozwoju naukowego uczelni w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych (kierownik wniosku).
2020	Nagroda organizacyjna dziekana Wydziału Chemii, UŁ za pracę nad współtworzeniem pracowni elektrochemicznej.
11.2016	Nagroda za najlepszą rozprawę doktorską (Prix de These) przyznana przez L'Ecole doctorale SESAMES.
11.2013	Nagroda za najlepszy poster przyznana w trakcie trwania międzynarodowej konferencji naukowej (Surface Modification for Chemical and Biological Sensing 2013).

5.9. Badania wykonane dla sektora przemysłowego.	
2020	Badania wykonane dla R&D Engineer at Dynamic Ear Company (dr. Anna Glazer). Tematyka objęta tajemnicą.
2018	Badania wykonane dla Teva Pharmaceuticals (dr Feng Li). Tematyka objęta tajemnicą.
2017	Badania wykonane dla MMC International. Elektrochemiczna charakterystyka screen printed electrodes.

5.10. Obecna współpraca międzynarodowa.	
Francja	Dr. Gregoire Herzog / Dr. Alain Walcarius – Université de Lorraine, CNRS, Laboratory of Physical Chemistry and Microbiology for the Environment, Nancy, Francja.
Holandia	Prof. Ernst Sudholter – Department of Chemical Engineering, Delft University of Technology, Delft, Holandia.
Holandia	Dr. Marcel de Puit – Netherlands Forensic Institute, Digital Technology and Biometrics, The Hague, Holandia.
Hiszpania	Prof. Rafael Gómez Ramírez - Alcalá University, Organic Chemistry and Inorganic Chemistry Department, Alcalá de Henares, Hiszpania.
Czechy	Dr. Viliam Kolivoška – J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of The Czech Academy of Sciences, Prague, Czechy.
Czechy	Prof. Ing. Jan Vacek – Palacky University Olomouc, Department of Medical Chemistry and Biochemistry, Olomouc, Czechy.

5.11. Warsztaty.	
29.10.2019	Udział w szkoleniu “Dzień z NAWA”. Tematyka: oferta grantowa Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej. Łódź, Polska.
30.09.2019 – 02.10.2019	Udział w warsztatach “Strengthening and spreading international partnership activities of the Faculty of Biology and Environmental Protection for interdisciplinary research and innovation of the University of Lodz 2019”, Leipzig, Niemcy.
24.05.2019	Udział w seminarium/szkoleniu spektrometrii Analityk Jena. Zakres szkolenia: atomic absorption spectroscopy, Inductively coupled plasma mass/optical emission spectrometry. Warszawa, Polska.
15-16.05.2019	Udział w warsztatach dla wnioskodawców w konkursach NCN pt. „Jak przygotować dobry projekt?” Łódź, Polska.
02.04.2019	Internetowe szkolenie dotyczące baz oraz narzędzi bibliometrycznych Clarivate Analytics. Tytuł szkolenia: Researcher ID łączy się z publons.
10.2016	Udział w szkoleniu dla wnioskodawców w konkursach Veni, NWO. Delft, The Netherlands.
18.05.2014 – 23.05.2014	Podnoszenie kompetencji miękkich – ‘Doctoriales’. Tematyka: Praca nad innowacyjnym projektem zdefiniowanym przez partnerów z sektora przemysłowego w międzynarodowym oraz multidyscyplinarnym zespole.
14.05.2012 – 25.05.2012	Udział w warsztatach “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application” prowadzonych przez prof. A. Lasia. Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska.
19.10.2011 – 29.03.2012	Udział w warsztatach ‘Introduction to labour market’. Tematyka: zarządzanie projektami, listy motywacyjne, resume, przedstawienie instytucji Europejskich wspierających badania i rozwój.

5.12. Aktywność recenzencka			
Nazwa czasopisma	Ilość wykonanych recenzji	Nazwa czasopisma	Ilość wykonanych recenzji
Analyst	13	Forensic Science International	1
Trends in Analytical Chemistry	2	Journal of electroanalytical chemistry	8
Bioelectrochemistry	4	Talanta	1
Sensors	6	Electroanalysis	7
Electrochimica Acta	5	Journal of Nanostructures in Chemistry	1
Electrochemistry Communications	3	Journal of Physical Chemistry	1
Biosensors	2	Langmuir	2
Applied Sciences	1	Diagnostics	1
Chemosensors	1	Scientia Pharmaceutica	1
Sensors and Actuators B: Chemical	1	Scientific Reports	1
Analytica Chimica Acta	1	Analytical Chemistry	1
Journal of American Chemical Society		1	
Total number of reviews:		65	

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1. Prowadzone zajęcia dydaktycznych

1					
Nazwa zajęć		Laboratoria R&D			
Rok akademicki	Miejsce	Rola	Typ zajęć	Język prowadzenia zajęć	Autorski program zajęć
2015/2016 2016/2017 2017/2018	Delft University of Technology	Osoba prowadząca laboratoria	Laboratoria	Angielski	Tak
Krótki opis		Miesięczny ciągły cykl zajęć laboratoryjnych (~160h) dla studentów I roku biorących udział w innowacyjnych badaniach naukowych. Laboratoria prowadzone w grupach 6 – 8 osobowych.			
2					
Nazwa zajęć		Analiza jakościowa kationów i anionów			
Rok akademicki	Miejsce	Rola	Typ zajęć	Język prowadzenia zajęć	Autorski program zajęć
2018/2019	Uniwersytet Łódzki	Osoba prowadząca laboratoria	Laboratoria	Polski	Nie
Krótki opis		Zajęcia laboratoryjne dla studentów chemii I roku I stopnia. Zajęcia mają na celu zdobycie pierwszego doświadczenia związanego z pracą laboratoryjną oraz zapoznanie się z podstawowymi metodami analitycznego oznaczania kationów i anionów.			
3					
Nazwa zajęć		Sztuka studiowania			
Rok akademicki	Miejsce	Rola	Typ zajęć	Język prowadzenia zajęć	Autorski program zajęć
2019/2020 2020/2021	Uniwersytet Łódzki	Koordinator przedmiotu	Wykład - Konwersatoria	Polski - Angielski	Tak
Krótki opis		Zajęcia dla studentów I roku I stopnia poruszające wiele aspektów związanych ze studiowaniem np. możliwości zdobycia doświadczenia zawodowego w trakcie trwania studiów, programy wymiany międzynarodowej, granty studenckie i wiele innych.			
4					
Nazwa zajęć		Modern Methods of Instrumental Analysis			
Rok akademicki	Miejsce	Rola	Typ zajęć	Język prowadzenia zajęć	Autorski program zajęć
2019/2020 2020/2021	Uniwersytet Łódzki	Koordinator przedmiotu	Wykład – Konwersatoria - laboratoria	Angielski	Tak
Krótki opis		Zajęcia dla studentów poruszają teoretyczne oraz praktyczne aspekty metod analitycznych (metody elektroanalityczne, metody spektrometryczne, metody chromatograficzne, sensory) używanych w nowoczesnych laboratoriach.			

6.2. Opieka na pracami dyplomowymi / wizytującymi naukowcami (od najstarszych do obecnych)
1. Chun Wong (praca licencjacka - 2017) . Tytuł pracy: Smart surface for electrochemically controlled reversible adsorption of lipid vesicles. Ocena: 9.0/10. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
2. Ino van der Zalm (praca licencjacka - 2017) . Tytuł pracy: Lipid vesicles decorated with polyelectrolytes. Agglomeration on demand. Ocena: 8.5/10. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
3. Arvind Dwarkasing (praca magisterska - 2017) . Tytuł pracy: Layer-by-layer modified anion exchange membranes for phosphate recovery. Ocena: 8.0/10. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
4. Irene Egging (praca licencjacka - 2017) . Tytuł pracy: Electrochemical detection of cocaine at the electrified liquid – liquid interface. Wyniki tej pracy zostały opublikowane w jednym czasopiśmie naukowym – Analytical Chemistry. Ocena: 8.0/10. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
5. Eric Wong (praca licencjacka - 2017) . Tytuł pracy: Title: Mesoporous silica synthesis at the liquid – liquid interface. Approach towards hollow silica spheres generation in microfluidic devices. Ocena: 8.5/10, Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
6. Nienke van der Meijden (praca magisterska - 2018) . Tytuł pracy: Title: Electrified liquid – liquid interface as a tool for protein extraction from forensic samples. Wyniki tej pracy zostały opublikowane w postaci dwóch publikacji naukowych w Bioelectrochemistry oraz Electrochemicastry Communication. Ocena: 8.0/10. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
7. Konrad Rudnicki (staż naukowy - 2018) . Tematyka stażu: Antibiotics detection at the electrified liquid – liquid interface. Wyniki otrzymane w trakcie stażu opublikowano w Analytical Chemistry oraz Analytica Chimica Acta. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Mentor oraz opiekun naukowy.
8. Rob Haring (praca licencjacka - 2018) . Tytuł pracy: Electrochemistry assisted calcium carbonate deposition on qcm sensors to study surfactant adsorption. Wyniki tej pracy opublikowano w Energy&Fuels. Mark: 10/10. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opiekun naukowy.
9. Laura Paltrinieri (doktorat - 2015 - 2018) . Tytuł pracy: Phosphate recovery: From Nanoparticles to Membrane Technology. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opieka naukowa nad pracą eksperymentalną.
10. Vasudevan Lakshminarayanan (doktorat - 2016 - 2019) . Tytuł pracy: Low molecular weight hydrogelator shaping. Miejsce: TUDelft, Delft, The Netherlands. Rola: Opieka naukowa nad pracą eksperymentalną.
11. Patrycja Pawlak (praca licencjacka - w trakcie realizacji) . Tytuł pracy: Membrany poliamidowe jako nośnik spolaryzowanej granicy cieczowej użytej do oznaczania efedryny. Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: promotor pracy.
12. Magdalena Karpińska (praca magisterska - w trakcie realizacji) . Tytuł pracy: Elektrochemiczna synteza nylonu na spolaryzowanych granicach cieczowych. Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: promotor pracy.
13. Anna Żubrycka (praca magisterska - w trakcie realizacji) . Tytuł pracy: Analityczne badania substancji domieszkujących uliczne próbki narkotyczne. Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: promotor pracy.
14. Borja Diez Lopez (staż naukowy - 2020) . Tytuł pracy: Electroanalysis of illicit drugs and cutting agents. Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: promotor pracy.

15. Paulina Borgul (doktorat - w trakcie realizacji) . Tytuł pracy: Miniaturyzacja granic cieczowych dla zastosowań elektroanalitycznych. Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: promotor pomocniczy.
16. Karolina Kowalewska (doktorantka - w trakcie realizacji) . Tytuł pracy: Badanie reakcji polikondensacji międzyfazowej na spolaryzowanych granicach cieczowych. Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: promotor pomocniczy.
17. Patrycja Pawlak (indywidualny program studiów – w trakcie realizacji) . Miejsce: Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź. Rola: opiekun indywidualnego programu studiów.

6.3. Organizacja konferencji naukowych

Rok	Funkcja oraz nazwa konferencji
2020	Członek komitetu organizacyjnego YISAC 2020 (Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry 2020), Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (konferencja przeniesiona ze względu na pandemię).
2020	Członek komitetu organizacyjnego VIII ŁSDCh 2020 (Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii), Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (konferencja przeniesiona ze względu na pandemię).
2019	Członek komitetu organizacyjnego VII ŁSDCh 2019 (Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii), Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (09.2020).
2016	Uczestnictwo w organizacji 67 th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (student helper task), Den Haag, Netherlands (08.2016).
2015	Członek komitetu organizacyjnego DocSciLor2015 the Scientific conference for PhD students from Nord-East France, Nancy, France (06.2015).
2014	Uczestnictwo w organizacji 65 th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (student helper task), Lausanne, Switzerland (09.2014).

6.4. Działalność popularyzatorska

Data/rok	Opis
13.08.2019	Wywiad radiowy – Stacja Nauka – Czwórka – polskieradio.pl.
05.07.2019	Artykuły popularnonaukowe na portalach: rynek zdrowia, wprost zdrowie i medycyna, wprost i wiele innych.
05.07.2019	Artykuł oraz film zamieszczony na portalu „Nauka w Polsce”. Tytuł artykułu: „Naukowcy opracowują tanie sensory do wykrywania narkotyków”.
21.06.2019	Artykuł w czasopiśmie popularnonaukowym – Esperluette. Tytuł artykułu: „Cocaine sensor: A potential on-the-go screening aid”.
2015	Finalista konkursu “European Science Photo Competition” (https://commons.wikimedia.org/wiki/Commons:European_Science_Photo_Competition_2015).
2014	Udział w pokazach chemicznych organizowanych przez Universite de Lorraine.

7. Inne kwestie dotyczące kariery naukowej

7.1. Wykłady wygłoszone na zaproszenie.

10.07.2020 – wykład na zaproszenie. Temat: „Soft Electrochemistry”. Opallo Group Seminar, Online webinar.

29.06.2020 – wykład na zaproszenie. Temat: „DIY philosophy and electrified liquid-liquid interface”. Scanlon Group Seminar, Online webinar.

04.06.2019 – wykład na zaproszenie. Temat: “Electrochemistry and Soft Junctions”. Universidad de Alcala, Alcala de Henares, Spain.

10 – 11.05.2018 – wykład na zaproszenie. Temat: “Electrochemistry at soft interface. From new materials deposition to forensic sensing”. VI ŁSDCh (VI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii), Łódź. Polska.

05 – 09.04.2017 – wykład na zaproszenie. Temat: “Electrochemistry at soft interfaces”. Zjazd wiosenny sekcji studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Stegna, Polska.

7.2. Zaproszenie do wygłoszenia wykładów

03.2021 – wykład na zaproszenie. Temat: „Soft biphasic junctions, sensing and miniaturization” 3rd International Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry

7.3. Wygłoszone prezentacje naukowe

2020

20.11.2020 – Lukasz Poltorak, Paulina Borgul, Konrad Rudnicki, Viliam Kolivoska, Paweł Krzyczmonik, Ernst Sudholter, Sławomira Skrzypek, Elektroanaliza w teorii i praktyce; Tytuł wystąpienia: “Zminiaturyzowane i zelektryzowane międzyfazowe granice ciecz-ciecz. Od protokołów miniaturyzacji do zastosowań elektroanalitycznych”, konferencja online.

2019

08 - 12.11.2019 – Lukasz Poltorak, Konrad Rudnicki, Irene Eggink, Marnix Hoitink, Sławomira Skrzypek, Ernst J. R. Sudhölter, Marcel de Puit, 9th international workshop on Surface Modification for Chemical and Biological Sensing; Tytuł wystąpienia: “Simple Methods for the Electrified Liquid – Liquid Interface Downscaling. From Design to Sensing Applications”, Żelechów, Poland.

16 - 20.06.2019 – Lukasz Poltorak, Konrad Rudnicki, Nienke van der Meijden, Irene Eggink, Stijn Oonk, Marnix Hoitink, Sławomira Skrzypek, Ernst J. R. Sudhölter, and Marcel de Puit, 52nd Heyrovsky Discussion on Electrochemistry of Organic Compounds and Biopolymers; Tytuł wystąpienia: Polarized liquid - liquid interface meets forensic challenges; Liblice, Czech Republic.

2018

29 – 31.05.2018 – Lukasz Poltorak, Konrad Rudnicki, Nienke van der Meijden, Irene Eggink, Marnix Hoitink, Sławomira Skrzypek, Ernst J. R. Sudhölter, Marcel de Puit, 8th edition of ElecNano; Tytuł wystąpienia: “Simple Methods for the Electrified Liquid-liquid Interface Miniaturization. From Forensic Applications to Antibiotics Detection”; Nancy, France.

2016

13.10.2016 – Lukasz Poltorak, Louis C.P.M. de Smet, Ernst J.R. Sudhölter, Dutch Materials, Tytuł wystąpienia: “Electrochemical Impedance Spectroscopy of lipid bilayers cushioned on doped silicon surfaces”, Utrecht, The Netherlands.

2015

31.05 – 03.04.2015 – Lukasz Poltorak, Manuel Dossot, Mathieu Etienne, Grégoire Herzog, Alain Walcarius, Multiscale Analysis of Electrochemical Systems, Tytuł wystąpienia: “Local characterization by confocal Raman spectroscopy and scanning electrochemical microscopy of liquid-liquid micro-interfaces modified with mesoporous silica”, Saint-Malo, France.

2014

12.05.2014 – Lukasz Poltorak, Grégoire Herzog, Alain Walcarius, Scientific Day – LCPME. Tytuł wystąpienia: “Electrochemically assisted silica film generation at the liquid/liquid interface”, Nancy, France.

24.11.2014 – Lukasz Poltorak, Grégoire Herzog, Alain Walcarius, Journee de Printemps. Tytuł wystąpienia: “Liquid/liquid interface modified with mesoporous silica materials”, Metz, France.

2013

14 – 18.09.2013 – Lukasz Poltorak, Grégoire Herzog, Alain Walcarius, 14th Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Tytuł wystąpienia: “Liquid – Liquid interface modified with mesoporous silica films by ion transfer voltammetry”, Frejus, France.

25.06.2013 – Lukasz Poltorak, Grégoire Herzog, Alain Walcarius, Journee de Printemps. Tytuł wystąpienia: “Ordered mesoporous membranes at the liquid – liquid interface”, Nancy, France.

2012

08 – 10.03.2012 – Lukasz Poltorak, Monika Naumowicz, Zbigniew Figaszewski, II Coperniculus Symposium of Natural Science; Oral presentation: “Acid – base equilibria between phosphatidylcholine and phosphatidylserine lipid bilayers and a pH of electrolyte solution examined by electrochemical impedance spectroscopy”, Torun, Poland.

2011

25 – 27.10.2011 – Lukasz Poltorak, Monika Naumowicz, Zbigniew Figaszewski, II Scientific Conference – Modern Experimental Methods; Oral presentation: Electrochemical impedance spectroscopy as a useful method for investigation of acid – base equilibria between phosphatidylcholine double lipid bilayer and a electrolyte solution, Lublin, Poland;

7.4. Prezentacje posterowe

2020

31.08 – 04.09.2020 – Lukasz Poltorak, Paulina Borgul, Konrad Rudnicki, Táňa Sebechlebská, Viliam Kolivoška, Paweł Krzyczmonik, Ernst J.R. Sudhölter, Marcel de Puit, Sławomira Skrzypek, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Tytuł wystąpienia: „Low-cost Fabrication of Miniaturized Platforms for Sensing at The Electrified Liquid – Liquid Interface”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

31.08 – 04.09.2020 – Lukasz Poltorak, Karolina Kowalewska, Karolina Sipa, Andrzej Leniart, Sławomira Skrzypek, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry.

Tytuł wystąpienia: „Decoration Of Soft Polarized Junction With Nylon-6,6”. Prezentacja posterowa, konferencja online.
2019
06.03.2019 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Nienke van der Meijden, Irene Eggink, Konrad Rudnicki, Stijn Oonk, Marnix Hoitink, Sławomira Skrzypek, Ernst J.R. Sudhölter, Marcel de Puit, RSC Poster Conference. Tytuł wystąpienia: “Forensic Science Meets Electrified Liquid – liquid Interface”, konferencja online.
2017
05 – 07.12.2017 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Mark L. Verheijden, Duco Bosma, Pascal Jonkheijm, Louis C.P.M. De Smet, Ernst J.R. Sudhölter, CHAINS2017; Tytuł wystąpienia: “Lipid vesicles fusion over polyelectrolyte-based films on doped silicon surfaces”, Velhoven, The Netherlands.
03 – 07.11.2017 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Mark L. Verheijden, Duco Bosma, Pascal Jonkheijm, Louis C.P.M. De Smet, Ernst J.R. Sudhölter, Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing 2017; Tytuł wystąpienia: “Lipid bilayers cushioned with polyelectrolyte-based films on doped silicon surfaces”, Zelachow, Poland.
2016
21.08 – 26.08.2016 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Ernst J.R. Sudhölter and Louis C.P.M. de Smet, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Tytuł wystąpienia: “Electrochemical Impedance Spectroscopy of lipid bilayer cushioned on silicon semiconductor”, Den Haag, Netherlands;
14.06 – 17.06.2016 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Ernst J.R. Sudhölter and Louis C.P.M. de Smet, 6 th Baltic Electrochemistry Conference, Tytuł wystąpienia: “Bridging the electrochemistry of silicon semiconductors with supported lipid bilayers. Impedimetric study”, Helsinki, Finland.
2014
02 – 03.10.2014 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Grégoire Herzog, Alain Walcarius, Molecular Sciences: Facing Up to Major Societal Challenges, Tytuł wystąpienia: “Ion Sensing at the Liquid-Liquid Interface Modified with Silica Material”, Nancy, France.
31.08 – 05.09.2014 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Karima Morakchi, Grégoire Herzog, Alain Walcarius, 65 th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Tytuł wystąpienia: “Electrochemical Characterization of Micro-Interfaces Modified with Mesoporous Silica”, Lausanne, Switzerland.
2013
08 – 12.10.2013 – <u>Lukasz Poltorak</u> , Grégoire Herzog, Alain Walcarius, 6 th International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing. Tytuł wystąpienia: “Modification of the liquid-liquid interface with surfactant-templated silica materials by ion transfer voltammetry”, Lochow, Poland.
06.06.2013 – Lukasz Poltorak, Andreea Pasc, Marie – José Stébé, Cédric Carteret, Alain Walcarius, Grégoire Herzog, Journée DocSciLor2013. Tytuł wystąpienia: “Electrochemistry at the Liquid-Liquid interface: a Tool to Prepare Surfactant-Templated Silica Membranes”, Pont-à-Mousson, France.

7.5. Współautorstwo w wystąpieniach konferencyjnych

Do roku 2018 dokładna ewidencja nie była prowadzona.

2019

04 – 09.08.2019 – Konrad Rudnicki, Łukasz Półtorak, Sławomira Skrzypek, Ernst J. R. Sudhölter, 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Tytuł wystąpienia: „Ion transfer voltammetry for analytical screening of veterinary drugs at the miniaturized water – oil interface”. Wystąpienie ustne, Durban, South Africa.

8-10.11.2019 – Paulina Borgul, Łukasz Półtorak, Sławomira Skrzypek, 51. Ogólnopolska Szkoła Chemii „Władcy Chemii”. Tytuł wystąpienia: „Elektrochemiczne badania poliheksametylenoguanidyny na spolaryzowanych granicach cieczowych.” Prezentacja posterowa, Wrocław, Polska.

30.11 – 1.12.2019 – Paulina Borgul, Sławomira Skrzypek, Łukasz Półtorak, XV Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne. Tytuł wystąpienia: „Badania zachowania poliheksametylenoguanidyny na spolaryzowanych granicach cieczowych” Wystąpienie ustne, Wrocław, Polska.

14.12.2019 – Paulina Borgul, Sławomira Skrzypek, Łukasz Półtorak, Zimowy Zjazd SSPTChem 2019. Tytuł wystąpienia: „Polyhexamethylene guanidine behavior at the electrified liquid/liquid interface in the presence of phosphate ions”. Prezentacja posterowa, Gdańsk, Polska.

14.12.2019 – Karolina Kowalewska, Sławomira Skrzypek, Łukasz Półtorak, Zimowy Zjazd SSPTChem 2019. Tytuł wystąpienia: „Rediscovering nylon synthesis at the liquid-liquid interface. Electrochemical point of view”. Prezentacja posterowa, Gdańsk, Polska.

2020

06-08.03.2020 – Karolina Kowalewska*, Karolina Sipa, Andrzej Leniart, Sławomira Skrzypek, Łukasz Półtorak, I Ogólnopolskie Sympozjum Chemii „UWiedzeni Chemią”. Tytuł wystąpienia: „Synteza nylonu na granicy ciecz-ciecz kontrolowana elektrochemicznie”. Wystąpienie ustne, konferencja online.

06-08.03.2020 – Konrad Rudnicki, Mariola Brycht, Łukasz Półtorak, Sławomir Domagała, Sławomira Skrzypek, I Ogólnopolskie Sympozjum Chemii „UWiedzeni Chemią”. Tytuł wystąpienia: „Konwencjonalne i niekonwencjonalne techniki elektrochemiczne w badaniach wybranych leków weterynaryjnych”. Wystąpienie ustne, konferencja online.

23.06.2020 – Karolina Kowalewska*, Sławomira Skrzypek, Łukasz Półtorak, XI Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików w Łodzi. Tytuł wystąpienia: „Synteza nylonu na spolaryzowanych granicach cieczowych”. Wystąpienie ustne, konferencja online.

07.09.2020 – Karolina Kowalewska*, Karolina Sipa, Andrzej Leniart, Sławomira Skrzypek, Łukasz Półtorak, Kopernikańskie E-seminarium Doktoranckie. Tytuł wystąpienia:

„Elektrochemia narzędziem do badania reakcji polikondensacji na ITIES”. Wystąpienie ustne, konferencja online.

10 – 12.09.2020 – Karolina Kowalewska*, Karolina Sipa, Andrzej Leniart, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Tytuł wystąpienia: „Interfacial polycondensation at polarized liquid – liquid interface”. Wystąpienie ustne, konferencja online.

24-27.08.2020 – Robert Karpiński, Paulina Borgul, Konrad Rudnicki, Łukasz Póttorak, Sławomira Skrzypek, Symposium Młodych Naukowców 2020 -online. Tytuł wystąpienia: „Determination of phenylethylamine at the electrified liquid/liquid interface”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

24-27.08.2020 – Patrycja Pawlak, Paulina Borgul, Paweł Krzyczmonik, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, Symposium Młodych Naukowców 2020 -online. Tytuł wystąpienia: „Ephedrine sensing at miniaturized liquid-liquid interface”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

31.08 – 04.09.2020 – Paulina Borgul, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Tytuł wystąpienia: „Electrochemical characterization of fiberglass membranes modified with polyelectrolytes used as the support for the electrified liquid-liquid interface”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

31.08 – 04.09.2020 – Konrad Rudnicki, Łukasz Póttorak, Paulina Borgul, Sławomira Skrzypek, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Tytuł wystąpienia: „Ion-transfer Voltammetry as a Powerful Tool in Electrochemical Investigation of Biogenic Amines”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

31.08 – 04.09.2020 – Karolina Sipa, Karolina Kowalewska, Andrzej Leniart, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Tytuł wystąpienia: „Electrochemically Assisted Polyamide Deposition at Three Phase Junction”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

07.09.2020 – Paulina Borgul, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie. Tytuł wystąpienia: „Proste i niedrogie metody miniaturyzacji jako modyfikacja dla spolaryzowanych granic cieczowych”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

10 – 12.09.2020 – Paulina Borgul, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Tytuł wystąpienia: „Micropores and electrified liquid/liquid interface for analytical applications”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

10 – 12.09.2020 – Patrycja Pawlak, Paulina Borgul, Paweł Krzyczmonik, Sławomira Skrzypek, Łukasz Póttorak, I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Tytuł wystąpienia: „ Ephedrine sensing in the presence of caffeine. Beneficial aspects of miniaturization”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

10 – 12.09.2020 – Robert Karpiński, Paulina Borgul, Konrad Rudnicki, Łukasz Póttorak, Sławomira Skrzypek, I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego

Towarzystwa Chemicznego. Tytuł wystąpienia: „ Application of ion transfer voltammetry for electrochemical phenylethylamine sensing”. Prezentacja posterowa, konferencja online.

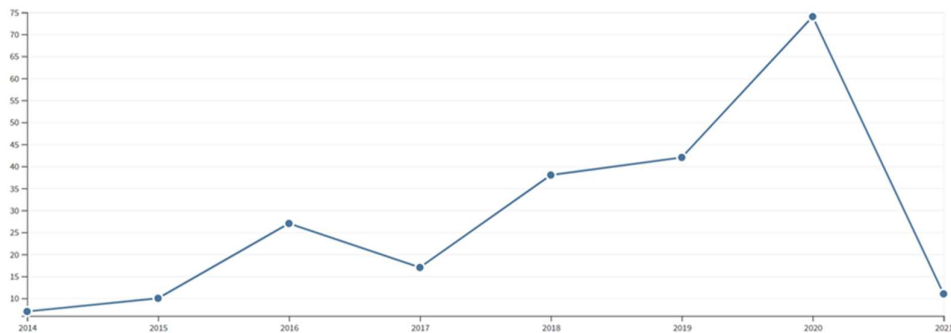
7.6. Znajomość języków obcych

Język Angielski	Poziom zaawansowany
Język Francuski	Poziom średnio-zaawansowany
Język Niemiecki	Poziom pośredni

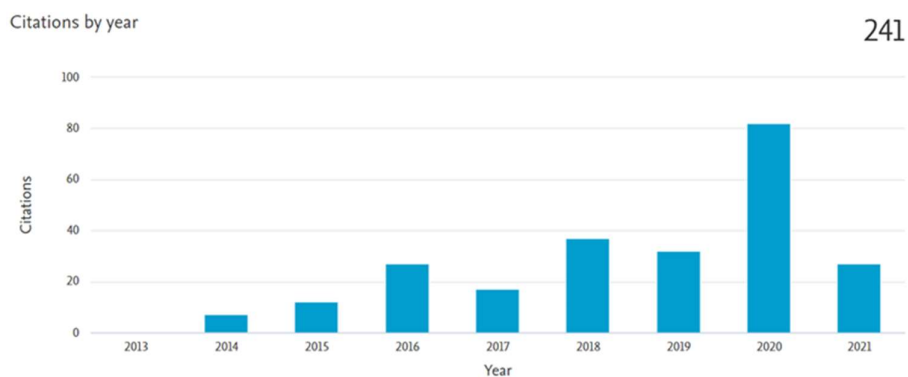
8. Wskaźniki bibliometryczne

8.1. Dane bibliometryczne (aktualne na dzień 12.02.2021)

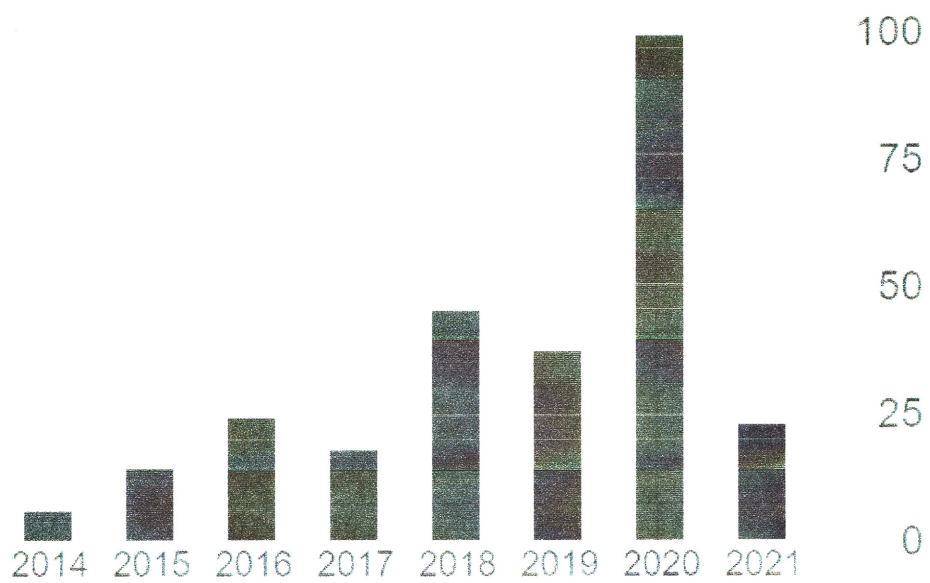
Baza danych	Web of Science	Scopus	Google Scholar
Liczba indeksowanych artykułów (JRC)	27	29	29
Liczba cytowani	226	241	274
h-index	10	10	10



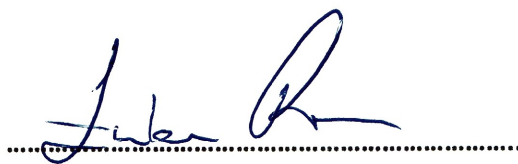
Rysunek 17. Zestawienie ilości cytowań w latach 2014 – 2021 wyeksportowane z bazy Web of Science.



Rysunek 18. Zestawienie ilości cytowań w latach 2014 – 2021 wyeksportowane z bazy Scopus.



Rysunek 19. Zestawienie ilości cytowań w latach 2014 – 2021 wyeksportowane z bazy Google Scholar.



Łukasz Pótorak