Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii

dr Wojciech Hyk

Autoreferat przedstawiający opis osiągnięć naukowych i dydaktycznych w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Warszawa 2013

Spis treści

1. Imiona i Nazwisko 3

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe 3

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych 3

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.): 3

4. A Tytuł osiągnięcia naukowego 3

4. B Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego 3

4. C Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania 6

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych 27

5. A Dorobek naukowy – sumarycznie (Web of Science, dane z 3 czerwca 2013) 27

5. B Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w punkcie 4) publikacji naukowych z tzw. listy filadelfijskiej 28

5. C Książki, monografie, publikacje naukowe w czasopismach spoza tzw. listy filadelfijskiej 32

5. D Wynalazki, zgłoszenia patentowe, wzory użytkowe i przemysłowe 33

5. E Programy i systemy komputerowe 33

5. F Wystąpienia na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych (bez posterów) 40

5. G Kierowanie projektami badawczymi oraz udział w takich projektach 41

6. Inne informacje 42

6. A Prowadzone zajęcia dydaktyczne 42

6. B Kierowanie pracami licencjackimi, magisterskimi i dyplomowymi 43

6. C Recenzowanie publikacji w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej 43

6. D Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych 43

6. E Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych lub akademickich 43

6. F Nagrody uzyskane za działalność naukowo – dydaktyczną 43

1. Imiona i Nazwisko

Wojciech Aleksander Hyk

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- 2011 – dyplom ukończenia kursu: TrainMiC Trainer (Training in Metrology in Chemistry: Principles and Applications of Metrology in Chemistry), Joint Research Center, European Commission, Geel, Belgium
- 2000 – doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, tytuł rozprawy doktorskiej: „Diffusional and Migrational Transport of Molecules and Ions to Microelectrodes in Various Media", promotor: prof. dr hab. Zbigniew Stojek
- 1995 – magister, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 2002 – obecnie: adiunkt oraz administrator stron www, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
- 2000 – 2002: asystent, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

4. A Tytuł osiągnięcia naukowego

Jednotematyczny cykl publikacji : **„Dyfuzja i migracja cząsteczek i jonów w mikro i nano układach elektrochemicznych"**

4. B Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

	Autorzy, tytuł, wydawca lub czasopismo, tom, rok, strony	IF	Liczba cytowań
H1	**W. Hyk***, A. Nowicka, Z. Stojek "Direct Determination of Diffusion Coefficients of Substrate and Product by Chronoamperometric Techniques at Microelectrodes for Any Level of Ionic Support" *Anal. Chem.*, 74 (2002) 149-157.	5.856	23

W. Hyk (70%): stworzenie teoretycznych podstaw oraz koncepcja praktycznej realizacji metody wyznaczania współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego opartej na pomiarach chronoamperometrycznych w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego; zaplanowanie eksperymentów; udział w wykonywaniu pomiarów chronoamperometrycznych i woltamperometrycznych; interpretacja wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.

H2	**W. Hyk***, Z. Stojek "Generalized Theory of Steady-State Voltammetry Without Supporting Electrolyte. Effect of Product- and Substrate Diffusion Coefficient Diversity" *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4805-4813.	5.856	14

W. Hyk (85%): teoria transportu dyfuzyjno-migracyjnego do mikroelektrod: sformułowanie problemu, opracowanie metody całkowania, analiza i interpretacja rozwiązań; koncepcja teoretyczna nowej metody wyznaczania współczynników dyfuzji produktu procesu elektrodowego; pomiary woltamperometryczne wraz z interpretacją wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.

H3	A. Nowicka, **W. Hyk**, Z. Stojek, M. Ciszkowska „Parallel Electrode Processes in Absence of Supporting Electrolyte. Further Strong Enhancement or Depression of Transport of Ionic Species" *Pol. J. Chem.*, 78 (2004) 1553-1566.	0.393	1

W. Hyk (50%): koncepcja teoretyczna równoległych procesów elektrodowych w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego; udział w interpretowaniu wyników eksperymentalnych; udział w edycji pracy.

H4	**W. Hyk*,** A. Nowicka, B. Misterkiewicz, Z. Stojek „The Extreme Migrational Enhancement of Faradaic Current at Microelectrodes: Experimental Studies on Sodium (±)-(6,8-diferrocenylmethylthio)octanoate Electrooxidation" *J. Electroanal. Chem.*, 575 (2005) 321-328.	2.905	2

W. Hyk (60%): projekt i optymalizacja układu redoks zawierającego jednostki ferrocenowe, którego utlenianie prowadzi do zmiany znaku jego ładunku; udział w doborze warunków syntezy pochodnej diferrocenu; udział w pomiarach woltamperometrycznych na mikro- i mikroelektrodach; udział w pomiarach spektrofotometrycznych; wyprowadzenie przewidywań teoretycznych efektu wzmocnienia prądu faradajowskego dla badanego związku w warunkach znacznego niedoboru elektrolitu podstawowego; interpretacja wyników eksperymentalnych; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.

H5	**W. Hyk***, Z. Stojek "General Theory for Migrational Voltammetry. Strong Influence of Diversity in Redox Species Diffusivities on Charge Reversal Electrode Processes" *Anal. Chem.*, 77 (2005) 6481-6486.	5.856	14

W. Hyk (85%): teoria transportu dyfuzyjno-migracyjnego do mikroelektrod w warunkach zmiennej mocy jonowej: sformułowanie problemu, opracowanie metody całkowania, analiza i interpretacja rozwiązań, w szczególności dla klasy procesów elektrodowych przebiegających ze zmianą znaku ładunku; zestawienie przewidywań teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi dla pochodnej diferrocenu wraz interpretacją wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.

H6	**W. Hyk***, J. Augustynski "Steady-State Operation of Porous Photoelectrochemical Cells under the Conditions of Mixed Diffusional and Migrational Mass Transport – Theory" *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2326-A2341.	2.590	6
W. Hyk (90%): teoria transportu dyfuzyjno-migracyjnego w ogniwach fotoelektrochemicznych uczulanych barwnikiem: sformułowanie problemu, opracowanie metody całkowania, analiza i interpretacja rozwiązań; optymalizacja parametrów konstrukcyjnych ogniw fotowoltaicznych w świetle opracowanej teorii; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.			
H7	**W. Hyk***, M. Karbarz, B. Misterkiewicz, Z. Stojek "Voltammetric Studies of Diffusional and Migrational Transport of Ferrocene Derivative of Tripeptide Glutathione" *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 13090-13096	3.696	6
W. Hyk (65%): projekt i optymalizacja układu redoks zawierającego jednostkę ferrocenową sprzężoną z cząsteczką aktywną biologicznie; udział w pomiarach woltamperometrycznych na mikro- i mikroelektrodach; wyprowadzenie przewidywań teoretycznych wielkości prądu faradajowskiego w funkcji stopnia zobojętnienia badanego związku w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego; obliczenia geometrii cząsteczki badanego związku oparte na formalizmie mechaniki molekularnej; zestawienie przewidywań teoretycznych z wynikami woltamperometrycznymi wraz interpretacją wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.			
H8	M. Karbarz, **W. Hyk***, B. Misterkiewicz, Z. Stojek "pH Affected Migrational Transport of Ferrocene Derivative of L-cysteine in Aqueous Solutions: Voltammetric Studies" *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1263–1268.	3.832	3
W. Hyk (50%): udział w projektowaniu układu redoks zawierającego jednostkę ferrocenową sprzężoną z aminokwasem; udział w pomiarach woltamperometrycznych na mikroelektrodach; wyprowadzenie przewidywań teoretycznych wielkości prądu faradajowskiego utleniania badanego związku w funkcji pH i w zmiennych warunkach mocy jonowej; obliczenia związane z wyznaczaniem współczynnika dyfuzji cząsteczek badanego związku; zestawienie przewidywań teoretycznych z wynikami woltamperometrycznymi wraz interpretacją wyników; udział w koncepcji układu pracy, udział w edycji pracy; funkcja autora korespondencyjnego.			
H9	**W. Hyk**, Z. Stojek, "Microelectrodes for Electroanalytical Chemistry" in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, S1-S3 (2010) 1115-1134.	-	-
W. Hyk (50%): przegląd podejść teoretycznych do modelowania transportu dyfuzyjno – migracyjnego do mikroelektrod; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy (fragmenty tekstu, rysunki, tabele).			
H10	**W. Hyk***, Z. Stojek "Thin and Ultra-Thin Layer Dual Electrode Electrochemistry: Theory of Steady-State Voltammetry without Supporting Electrolyte" *Electrochemistry Communications*, (2013) DOI:10.1016/j.elecom.2013.06.010	4.859	-

W. Hyk (90%): teoria transportu dyfuzyjno-migracyjnego w cienkowarstwowych układach elektrod podwójnych (w tym w układach z przerwą rzędu nanometrów): sformułowanie problemu, opracowanie metody całkowania, analiza i interpretacja rozwiązań; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.		
Sumarycznie:	**35.843**	**69**

IF oraz liczba cytowań na podstawie bazy Web of Science oraz Journal Citation Reports z dnia. 03.06.2013.

4. C Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Jednotematyczny cykl publikacji stanowiący podstawę przewodu habilitacyjnego dotyczy trzech zasadniczych obszarów badania procesów elektrodowych bez nadmiaru elektrolitu podstawowego. Obejmują one:

- teorię transportu dyfuzyjno-migracyjnego z rozwiązaniami w postaci analitycznych funkcji, uzyskanymi dla różnych warunków brzegowych definiujących różne układy elektrochemiczne w warunkach stacjonarnych;
- nowatorskie, wynikających z teorii, metody wyznaczania współczynników dyfuzji zarówno substratu, jak i produktu procesu elektrodowego warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego;
- eksperymentalną weryfikację przewidywań teoretycznych z wykorzystaniem samodzielnie zaprojektowanych i zsyntezowanych we współpracy nowych układów redoks opartych na jednostce ferrocenowej i posiadających zaprogramowane własności wynikające z przewidywań teoretycznych.

I Wstęp – elektrochemia w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego

Z faktu wyeliminowania nadmiaru elektrolitu podstawowego w pomiarze elektrochemicznym wynikają doniosłe konsekwencje, wśród których istotne miejsce zajmują [H9]:

- możliwość badania układów, do których wprowadzenie nadmiaru elektrolitu podstawowego jest niemożliwe lub niekorzystne (środowiska wysokooporowe, próbki środowiskowe, ciała stałe);
- wyeliminowanie źródła potencjalnych zanieczyszczeń jonowych badanych układów oraz konkurencyjnych reakcji chemicznych;
- wyznaczanie pewnych wielkości fizykochemicznych (np. współczynników dyfuzji) nieobciążonych wpływami elektrolitu;
- projektowanie eksperymentu elektrochemicznego pod kątem uzyskania zamierzonego efektu związanego ze znacznym wzmocnieniem lub osłabieniem sygnału prądowego.

Następstwem braku lub istotnego niedoboru elektrolitu podstawowego w badanym układzie jest istnienie nieskompensowanego pola elektrycznego. Wpływ tego pola, z jednej strony, różnicuje procesy elektrodowe ze względu na ładunki jakimi są obdarzone substrat i produkt procesu elektrodowego. Uwidacznia się to głównie zmianą wielkości obserwowanych prądów kontrolowanych transportem substratu do powierzchni elektrody. Z drugiej strony, pojawienie się nieskompensowanego pola elektrycznego w układzie zubożonym w elektrolit podstawowy objawia się omowym spadkiem potencjału. Niekorzystny wpływ tego efektu (pojawienie się

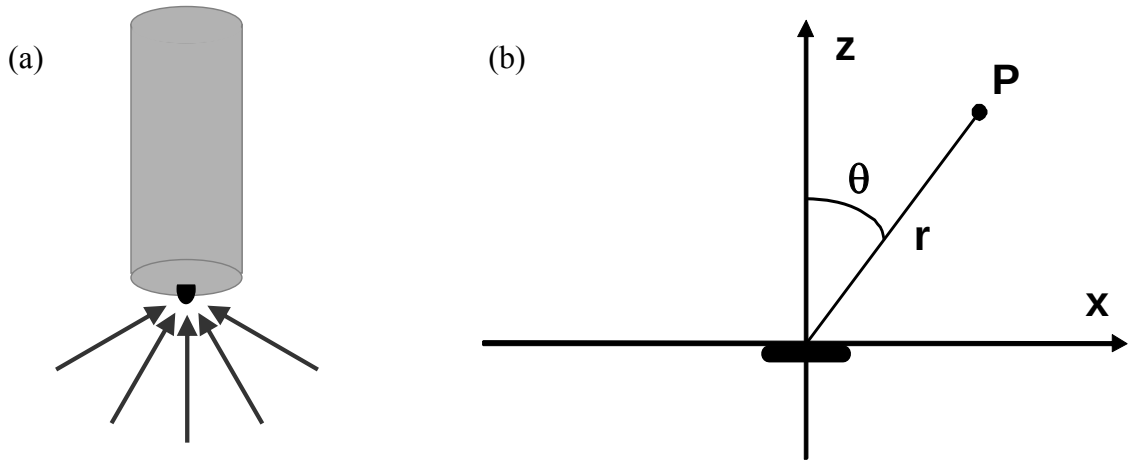
nadpotencjału omowego zmieniającego położenie potencjałowe układu redoks oraz zniekształcenie rejestrowanych sygnałów) można znacząco zniwelować przez zmniejszenie wielkości powierzchni aktywnej elektrody do rozmiarów mikrometrów. Zadanie to realizują mikroelektrody, które obecnie są już rutynowo stosowane w wielu obszarach badań transportu substancji sprzężonego z procesem przeniesienia ładunku i w elektroanalizie.

Zalety mikroelektrod w badaniach transportu układów redoks mogą potencjalnie zostać jeszcze bardziej zwiększone, jeśli rozmiary elektrod lub obszar zaburzenia osiągną skalę nano (nanoelektrody). W przypadku gdy wymiar elektrod lub obszar zaburzenia osiąga rozmiary nanometrów efektywność transportu substancji do elektrody staje się w ogromnym stopniu zwielokrotniona. Konsekwencją tego będzie m.in. zdecydowane zwiększenie wartości gęstości rejestrowanego prądu, osiąganie stanu stacjonarnego w znacznie krótszych czasach, zaniedbywalne zubażanie depolaryzatora czy pomiary w środowiskach skrajanie wysokooporowych.

II. Teoretyczne modelowanie transportu dyfuzyjno-migracyjnego

II.1 Transport do mikroelektrody w obszarze półnieskończonym w warunkach braku elektrolitu podstawowego [H2]

Pierwszym podjętym wyzwaniem w opracowaniu ogólnej teorii transportu dyfuzyjno – migracyjnego przewidującej m.in. wielkość prądów granicznych w warunkach stacjonarnych było uzyskanie analitycznych rozwiązań równań transportu realizowanego w obszarze półnieskończonym do hemisferycznej mikroelektrody w nieobecności elektrolitu podstawowego. Uzyskanie rozwiązań analitycznych tego typu równań z odrzuceniem założenia o równości współczynników dyfuzji obu form układu redoks było zadaniem, które podjąłem jako pierwszy. Schemat modelowego układu elektrodowego wraz z kierunkiem transportu masy oraz układem współrzędnych sferycznych przedstawia Rys. 1.



Rys 1. Schemat mikroelektrody hemisferycznej i transportu masy do jej powierzchni (a) oraz definicja układu współrzędnych sferycznych (mikroelektrody dyskowe i hemisferyczne) (punkt P jest położony w płaszczyznie ortogonalnej do płaszczyzny zawierającej izolator obudowy mikroelektrody) (b).

W przypadku braku elektrolitu podstawowego układ równań transportu dyfuzyjno – migracyjnego (Nernsta-Plancka) w warunkach stacjonarnych przyjmuje następującą postać:

$$\frac{dC_S}{dr} + \frac{z_S F}{RT} C_S \frac{d\Phi}{dr} = -\frac{I}{2\pi n F D_S r^2}$$

$$\frac{dC_P}{dr} + \frac{z_P F}{RT} C_P \frac{d\Phi}{dr} = \frac{I}{2\pi n F D_P r^2}$$

$$\frac{dC_X}{dr} + \frac{z_X F}{RT} C_X \frac{d\Phi}{dr} = 0$$

Układ trzech równań zawiera cztery poszukiwane funkcje: stężenia substratu C_S i produktu C_P procesu elektrodowego, stężenie przeciwjonu C_X wprowadzonego wraz z naładowanym substratem oraz nieskompensowany potencjał elektrostatyczny, Φ. Do uzyskania rozwiązania potrzebne jest wprowadzenie dodatkowego równania oraz zdefiniowanie warunków brzegowych. W tym przypadku dodatkowe równanie formułuje warunek elektroobojętności:

$$z_S C_S + z_P C_P + z_X C_X = 0$$

a warunki brzegowe zostały zdefiniowane w następujący sposób:

$$r \to \infty: \qquad C_S \to C_S^b, \qquad C_P \to 0, \qquad C_X \to C_X^b = -\frac{z_S}{z_X} C_S^b, \qquad \Phi \to \Phi^b$$

gdzie C, z, D oznaczają odpowiednio stężenie, ładunek oraz współczynnik dyfuzji (indeksy dolne S, P, X odnoszą się odpowiednio do substratu i produktu procesu elektrodowego oraz do przeciwjonu substratu, jeśli jest naładowany), I jest natężeniem prądu faradajowskiego rejestrowanego na elektrodzie pracującej, n jest liczbą wymienianych elektronów przypadających na cząsteczkę substratu, r oznacza radialną odległość od powierzchni mikroelektrody, indeks górny b odnosi się do głębi roztworu, gdzie wartości stężenia substratu C_S^b oraz potencjału elektrostatycznego Φ^b są niezaburzone, równe swoim początkowym wartościom, a F, R i T oznaczają odpowiednio stałą Faradaya, stałą gazową oraz temperaturę.

Analityczne rozwiązanie tego układu równań z przedstawionymi wyżej warunkami brzegowymi okazało się możliwe dzięki zastosowaniu schematu całkowania opartego na tzw. transformacji zmiennej potencjału elektrostatycznego. Schemat ten został rozwinięty przez mnie. Zastosowana transformacja prowadzi do poszukiwań rozwiązań (tj. stężeń rozważanych indywiduów) w funkcji potencjału elektrostatycznego zamiast w funkcji odległości od elektrody. Układ równań przyjmuje wówczas postać:

$$\left(\frac{dc_S}{d\Psi} + z_S c_S\right)\frac{d\Psi}{dy} = -\frac{I}{I_d^L}$$

$$\left(\frac{dc_P}{d\Psi} + z_P c_P\right)\frac{d\Psi}{dy} = \frac{I}{\theta I_d^L}$$

$$\left(\frac{dc_X}{d\Psi} + z_X c_X\right)\frac{d\Psi}{dy} = 0$$

gdzie c oznacza stężenie znormalizowane względem C_S^b, y jest współrzędną odległości od powierzchni elektrody, znormalizowaną ze względu na promień mikroelektrody, r_e ($y = r_e / r$), Ψ oznacza potencjał elektrostatyczny w układzie (znormalizowany względem wartości potencjału w głębi roztworu, Φ^b, tj. $\Psi = F\left(\Phi - \Phi^b\right)/ RT$), $d\Psi / dy$ stanowi gradient potencjału elektrostatycznego, I_d^L jest granicznym prądem dla hemisferycznej mikroelektrody

w warunkach dyfuzyjnych ($I_d^L = 2\pi nFD_S C_S^b r_e$), θ jest stosunkiem współczynników dyfuzji produktu i substratu procesu elektrodowego ($\theta = D_P / D_S$).

Całkowanie uzyskanego, bardzo złożonego układu równań różniczkowych, prowadzi do uzyskania analitycznych postaci rozwiązań, tj. stężeń poszczególnych indywiduów w funkcji potencjału oraz do niejawnych postaci zależności natężenia prądu od potencjału elektrostatycznego oraz odległości. Uzyskane analityczne rozwiązania umożliwiły wyprowadzenie ilościowych zależności dotyczących kluczowych parametrów charakteryzujących proces elektrodowy realizowany za pomocą mikroelektrod, tj. wartości granicznych natężenia prądu faradajowskiego, potencjału elektrostatycznego oraz oporności warstwy zaburzonej dla różnych klas procesów elektrodowych. Uzyskane wyrażenia pokazują ogromną różnorodność wartości tych parametrów w funkcji ładunków i współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego prowadzonego bez wprowadzania elektrolitu podstawowego. Otrzymane rozwiązania stanowią uogólnienia wcześniej opublikowanych rozwiązań bazujących na dodatkowych upraszających założeniach. Wyrażenie na natężenie prądu granicznego I^L przedstawić można w czterech wariantach:

$$\frac{I^L}{I_d^L} = 1 - \frac{z_S}{z_X}\left\{1 - \frac{z_P(z_S - z_X)}{z_X(z_S - z_P)}\ln\left[\frac{z_P(z_S - z_X)}{z_S(z_P - z_X)}\right]\right\} \qquad \theta = 1, \text{ dowolne } z_S, z_P, z_S \neq z_P$$

$$\frac{I^L}{I_d^L} \to 1 \qquad z_S = 0, \text{ dowolne } \theta \text{ oraz } z_P, z_S \neq z_P$$

$$\frac{I^L}{I_d^L} = \frac{z_X - z_S}{z_X} \qquad z_P = 0, \text{ dowolne } \theta \text{ oraz } z_S, z_P \neq z_S$$

$$\frac{I^L}{I_d^L} = \frac{\theta}{\theta - 1}\left[\frac{z_X - z_S}{z_X} + \frac{z_S(z_P - z_X)}{z_X z_P}e^{-z_X \Psi^L}\right] \qquad z_S z_P(\theta - 1) \neq 0 \text{ oraz } \mathrm{sgn}(z_S) = \mathrm{sgn}(z_P)$$

gdzie graniczny potencjał elektrostatyczny, Ψ^L przyjmuje postać

$$\Psi^L = \frac{z_P - z_S\theta}{z_S\theta(z_P - z_X) - z_P(z_S - z_X)}\ln\left[\frac{z_S(z_P - z_X)}{z_P(z_S - z_X)}\theta\right]$$

Obok analitycznych wyrażeń opisujących ważne parametry procesu elektrodowego został również zaproponowany algorytm konstrukcji woltamperogramów w oparciu o uzyskane rozwiązania układu równań transportu dla procesów kontrolowanych szybkością transportu (warunki nernstowskie) lub szybkością heterogenicznego przeniesienia ładunku (warunki Butlera-Volmera).

Bardzo doniosłym osiągnięciem tego etapu badawczego było wyprowadzenie analitycznych równań fal woltamperometerycznych zarejestrowanych bez elektrolitu podstawowego dla dwóch typów odwracalnych procesów elektrodowych, tj. procesów z wytworzeniem nienaładowanego produktu oraz procesów ze zmianą znaku ładunku produktu w stosunku do substratu. Równania odwracalnych fal woltamperometrycznych przyjmują postać:

$$E = E^{0/} + \frac{RT}{z_S F}\ln\left(\frac{I_d^L}{I}\theta\right) + \frac{RT}{z_S F}\frac{I^L}{I_d^L}\ln\left(\frac{I^L - I}{I^L}\right)$$

$$E_{1/2} = E^{0/} + \frac{RT}{z_S F}\ln\left(\frac{2I_d^L}{I^L}\theta\right) - \frac{RT}{z_S F}\frac{I^L}{I_d^L}\ln 2$$

dla procesu z wytworzeniem nienaładowanego produktu, gdzie $\frac{I^L}{I_d^L} = \frac{z_X - z_S}{z_X}$ oraz

$$E = E^{0/} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{z_S}{z_P}\left(1+\frac{z_P(\theta-1)}{\theta(z_S-z_P)}\frac{I}{I_d^L}\right)^{\gamma} - \frac{z_S}{z_P}\right] + \frac{RT}{F}\frac{(z_P - z_S\theta)}{z_S z_P(\theta-1)}\ln\left[1+\frac{z_P(\theta-1)}{\theta(z_S-z_P)}\frac{I}{I_d^L}\right]$$

dla procesu ze zmianą znaku ładunku produktu, gdzie $\gamma = \frac{z_S - z_P}{z_S(\theta-1)}$.

Wyprowadzone równania zaowocowały również odkryciem zaskakującej charakterystyki woltamperometrycznej procesów przebiegających ze zmianą znaku ładunku produktu w stosunku do substratu dla dowolnych wartości współczynników dyfuzji. W warunkach braku elektrolitu podstawowego dla tej klasy procesów elektrodowych jest przewidywane zjawisko samowzmocnienia prądu faradajowskiego. Transport substancji elektroaktywnej odbywałby się wtedy tylko na drodze migracji bez wkładu dyfuzji. W przypadku równych współczynników dyfuzji zmiany prądu faradajowskiego byłyby więc liniowo związane z wielkością przyłożonego potencjału i opisywane byłyby po prostu prawem Ohma. Efekt samowzmocnienia, będący konsekwencją zachowania elektroobojętności w dowolnym punkcie układu (substrat procesu elektrodowego jest przeciwjonem generowanego produktu), zostałby dodatkowo zwiększony, jeśli współczynnik dyfuzji substratu jest większy niż produktu. Przewidywania te pokazują unikalność tej klasy procesów.

Kolejnym doniosłym odkryciem tego etapu badawczego było znalezienie warunków przeprowadzenia linearyzacji uzyskanych wyrażeń na wielkość prądu granicznego dla dowolnego procesu elektrodowego. Zlinearyzowaną postać wyrażenia na prąd graniczny przedstawia równanie:

$$\frac{I^L}{I_d^L} = \frac{I_1^L}{I_d^L} + a\ln(\theta)$$

gdzie $I_1{}^L$ jest granicznym prądem wyznaczonym dla równych współczynników dyfuzji form redoks w układzie bez elektrolitu podstawowego, a jest funkcją z_S, z_P oraz z_X na podstawie rozwinięcia Taylora. Współczynniki a można łatwo stabelaryzować dla dowolnych wartości z_S, z_P oraz z_X. Doniosłość tego odkrycia podkreśla możliwość wykorzystania tej prostej liniowej zależności do stosunkowo łatwego wyznaczania stosunku współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego lub współczynnika dyfuzji produktu przy znajomości współczynnika dyfuzji substratu na podstawie pomiarów woltamperometrycznych na mikroelektrodzie w warunkach braku i nadmiaru elektrolitu podstawowego.

Warto nadmienić, że uzyskane rozwiązania choć wyprowadzone dla geometrii hemisferycznej mikroelektrody są również prawdziwe dla dowolnej innej geometrii mikroelektrody (z uwzględnieniem odpowiedniego współczynnika geometrycznego) w warunkach stacjonarnych.

II.2 Transport do mikroelektrody w obszarze półnieskończonym w warunkach zmiennej ilości elektrolitu podstawowego [H5]

Kolejnym, moim zdaniem, ważnym uogólnieniem analitycznego modelowania transportu dyfuzyjno-migracyjnego do hemisferycznych mikroelektrod w obszarze półnieskończonym było włączenie do rozważań zmienności wynikającej z ilości dodanego elektrolitu podstawowego oraz różnorodności dodawanych / obecnych soli o charakterze elektrolitu podstawowego. W tym przypadku układ równań będący podstawą rozważań po zastosowaniu transformacji zmiennej potencjału elektrostatycznego oraz normalizacji lub skalowania zmiennych ma następującą postać:

$$\left(\frac{dc_S}{d\Psi} + z_S c_S\right)\frac{d\Psi}{dy} = -\frac{I}{I_d^L}$$

$$\left(\frac{dc_P}{d\Psi} + z_P c_P\right)\frac{d\Psi}{dy} = \frac{I}{\theta I_d^L}$$

$$\left(\frac{dc_j}{d\Psi} + z_j c_j\right)\frac{d\Psi}{dy} = 0 \qquad j = 1,\ldots, N$$

wraz z warunkiem elektroobojętności

$$z_S c_S + z_P c_P + \sum_{j=1}^{N} z_j c_j = 0$$

oraz warunkami brzegowymi

$$y \to 0: \qquad c_S \to 1, \qquad c_P \to 0, \qquad c_j \to c_j^b, \qquad \Psi \to 0$$

gdzie indeks *j* numeruje nieelektroaktywne (w obszarze potencjałów procesu elektrodowego rozważanego układu redoks (*S* / *P*)) jony obecne w układzie (np. pochodzące z dodatku dowolnej liczby różnych elektrolitów podstawowych), *N* jest liczbą rodzajów tych jonów, a *y* jest znormalizowaną współrzędną odległości od powierzchni mikroelektrody ($y = r_e / r$).

Zastosowanie wcześniej zaproponowanego schematu całkowania pozwoliło na uzyskanie analitycznych rozwiązań – stężeń poszczególnych indywiduów – w funkcji potencjału oraz niejawnych postaci zależności natężenia prądu od potencjału elektrostatycznego oraz odległości. Uzyskane wyrażenia obrazują dodatkowo zmienność wywołaną ilością i rodzajem dodanego elektrolitu podstawowego. Stanowią one oczywiście uogólnienia zależności wyprowadzonych dla warunków braku elektrolitu podstawowego. Uzyskane analityczne rozwiązania umożliwiły wyprowadzenie ilościowych zależności dotyczących kluczowych parametrów charakteryzujących proces elektrodowy realizowany za pomocą mikroelektrod, tj. wartości granicznych prądu faradajowskiego, potencjału elektrostatycznego oraz oporności warstwy zaburzonej dla różnych klas procesów elektrodowych. Uzyskane przewidywania pokazują ogromną różnorodność wartości tych parametrów w funkcji ładunków, współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego oraz ilości i rodzaju dodanego elektrolitu podstawowego.

Analityczna postać wyrażeń na graniczne wartości natężenia prądu faradajowskiego oraz potencjału elektrostatycznego w warunkach zmiennej zawartości elektrolitu podstawowego w ogólnym przypadku nie jest osiągalna. Wyrażenie analityczne opisujące te istotne parametry procesu elektrodowego można wyprowadzić dla procesów elektrodowych z wytworzeniem jednowartościowego produktu w obecności dowolnej ilości elektrolitu podstawowego składającego się z jednowartościowych jonów. W grupie tego typu procesów elektrodowych znajduje się między innymi bardzo intrygujący proces ze zmianą znaku ładunku produktu w stosunku do substratu, tj. $S^z \rightarrow P^{\pm} + ne$ ($n + z = \mathrm{sgn}(n)$ oraz $|n| \geq 2$, $N = 2$). W tym przypadku wyrażenia na wartości graniczne prądu i potencjału elektrostatycznego mają postać

$$\frac{I^L}{I_d^L} = \frac{\theta}{\theta - 1}\left\{1 + |z| + 2\xi\left[1 - \exp\left(-\mathrm{sgn}(z)\Psi^L\right)\right]\right\}$$

$$\Psi^L = -\mathrm{sgn}(z)\frac{1 + |z|\theta}{1 + 2|z|\theta - |z|}\ln\left[\frac{1 + 2\theta\left(\xi + |z|\right) - |z|}{2\theta\xi}\right]$$

gdzie ξ jest tzw. współczynnikiem nadmiaru elektrolitu podstawowego, zdefiniowanym jako stosunek stężeń elektrolitu podstawowego i substratu w niezaburzonym procesem elektrodowym obszarze głębi roztworu, $C_{se}{}^{b}$ / $C_S{}^{b}$.

Dla innych przypadków procesów elektrodowych, tj. dowolnych wartości z_S, z_P, z_j, θ oraz $c_j{}^{b}$ parametry te można uzyskać konstruując woltamperogram korzystając z podstawowych rozwiązań układu równań transportu, czyli profili potencjałowych stężeń indywiduów występujących w modelowanym układzie. Konstrukcja woltamperogramu polega na iteracyjnym wyznaczaniu wartości stężeń substancji elektroaktywnych na powierzchni elektrody i potencjału elektrody dla kolejnych wartości potencjału elektrostatycznego zmieniających się od 0 (podłoże fali woltamperometrycznej) do wartości granicznej odpowiadającej plateau fali.

Ten etap badawczy oprócz zasadniczych teoretycznych uogólnień w stosunku do wcześniejszych osiągnięć zaowocował również zależnościami pogłębiającymi przewidywania zaskakującej charakterystyki woltamperometrycznej procesów przebiegających ze zmianą znaku ładunku produktu w stosunku do substratu dla dowolnych wartości współczynników dyfuzji w warunkach zmiennej mocy jonowej. Okazuje się, że dla tej unikalnej klasy procesów elektrodowych wyróżnić można trzy zasadnicze obszary przewidywanych wartości prądu granicznego, tj.

1. $D_P << D_S$ (θ → 0), ξ < 1 (niedomiar lub brak elektrolitu podstawowego)

$$\frac{I^L}{I_d^L} \to \infty$$

2. dowolne D_P i D_S (dowolne θ), ξ >> 1 (ξ → ∞, nadmiar elektrolitu podstawowego)

$$\frac{I^L}{I_d^L} \to 1$$

3. $D_P >> D_S$ (θ → ∞), dowolne ξ

$$\frac{I^L}{I_d^L} \to 1 + |z| + 2\xi - 2\sqrt{\xi\left(\xi + |z|\right)}$$

Zależności te jeszcze bardziej zmotywowały mnie do poszukiwania przedstawiciela układu redoks, którego proces elektrodowy można by zaklasyfikować jako proces elektrodowy ze zmianą znaku ładunku.

II.3 Transport sprzężony z procesem fotoelektrochemicznym w warstwie półprzewodnika oraz reakcją elektrodową w warunkach zmiennej ilości elektrolitu podstawowego [H6]

Bardzo istotnym elementem poznania mechanizmu transportu dyfuzyjno –migracyjnego było włączenie do rozważań układu elektrodowego składającego się z elektrody modyfikowanej porowatą warstwą i będącej w kontakcie z roztworem. Egzemplifikacją tego typu układu dodatkowo wzbogaconym o efekt fotoelektryczny są ogniwa fotoelektrochemiczne, np. ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem. W tego typu układach oświetla się elektrodę pokrytą porowatą warstwą półprzewodnika (fotoanodę) i oddzieloną od katody warstwą roztworu zawierającego mediator redoks z dowolną ilością elektrolitu podstawowego. Schemat układu elektrodowego oraz zasadę funkcjonowania przedstawiają odpowiednio Rys. 2 i Rys. 3. Sekwencję przemian występujących w ogniwie słonecznym uczulanym barwnikiem przedstawiają następujące równania reakcji:

– anoda (porowata fotoelektroda pokryta warstwą tlenkową TiO_2 i uczulana barwnikiem (*dye*)):

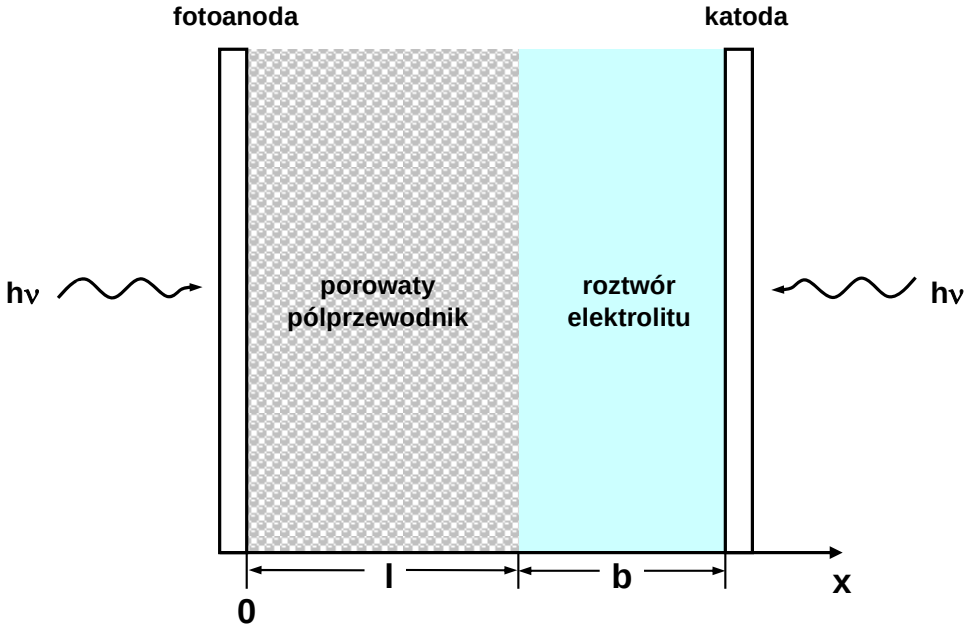
$$dye + h\nu \rightarrow dye^{*} \rightarrow dye^{+} + e^{-}_{TiO_2}$$

$$dye^{+} + \nu_R R^{\sigma_R} \rightarrow \nu_O O^{\sigma_O} + dye$$

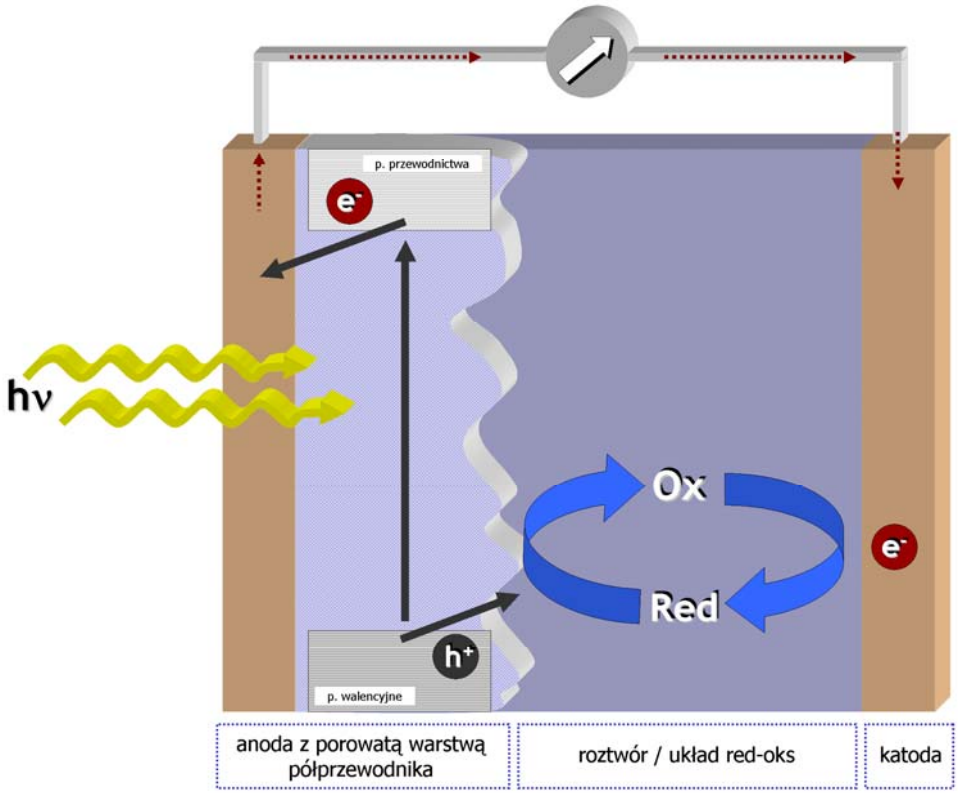
– katoda:

$$\nu_O O^{\sigma_O} + e \rightarrow \nu_R R^{\sigma_R}$$

gdzie ν_R i ν_O oraz σ_R i σ_O oznaczają współczynniki stechiometryczne oraz ładunki odpowiednio formy zredukowanej i utlenionej mediatora redoks.



Rys. 2. Model ogniwa fotoelektrochemicznego wykorzystany do opracowania teorii transportu dyfuzyjno-migracyjnego.



Rys. 3. Schemat działania ogniwa fotoelektrochemicznego.

Analityczne modelowanie tego typu układów pozwoliło na zrozumienie roli transportu masy w funkcjonowaniu ogniw fotoelektrochemicznych i, w konsekwencji, dało możliwość optymalizacji parametrów konstrukcyjnych tego typu układów elektrochemicznych.

Układ równań transportu będących przedmiotem modelowania w warunkach stacjonarnych i dla dowolnej ilości dodanego elektrolitu podstawowego składającego się z jednowartościowych jonów ma, w przestrzeni o geometrii liniowej, następującą postać:

– warstwa porowata, $X \in (0,l)$

$$D_{Op}\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Op}}{dX}+\sigma_O C_{Op}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right)+r_O =$$

$$D_{Op}\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Op}}{dX}+\sigma_O C_{Op}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right)+\frac{\nu_O}{\varepsilon_p F}\frac{j}{\left(1-e^{-A_\lambda}\right)}\varepsilon_\lambda C_{dye}e^{-\varepsilon_\lambda c_{dye}X}=0$$

$$D_{Rp}\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Rp}}{dX}+\sigma_R C_{Rp}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right)-r_R =$$

$$D_{Rp}\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Rp}}{dX}+\sigma_R C_{Rp}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right)-\frac{\nu_R}{\varepsilon_p F}\frac{j}{\left(1-e^{-A_\lambda}\right)}\varepsilon_\lambda C_{dye}e^{-\varepsilon_\lambda c_{dye}X}=0$$

$$\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Cp}}{dX}+C_{Cp}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right)=0$$

$$\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Ap}}{dX}-C_{Ap}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right)=0$$

– warstwa roztworu, $X \in (l, l+b)$

$$\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Os}}{dX} + \sigma_O C_{Os}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right) = 0$$

$$\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Rs}}{dX} + \sigma_R C_{Rs}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right) = 0$$

$$\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{Cs}}{dX} + C_{Cs}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right) = 0$$

$$\frac{d}{dX}\left(\frac{dC_{As}}{dX} - C_{As}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right) = 0$$

gdzie indeksy *p* oraz *s* odnoszą się do odpowiednio warstwy porowatej oraz warstwy roztworu, *O* i *R* oznaczają odpowiednio formę utlenioną i zredukowaną mediatora redoks, *C* i *A* symbolizują odpowiednio jednowartościowy kation i anion elektrolitu podstawowego, r_O i r_R oznaczają szybkości odpowiednio tworzenia formy *O* i zanikania formy *R* w oświetlanej warstwie półprzewodnikowej, ε_λ jest współczynnikiem absorpcji barwnika, C_{dye} określa stężenie cząsteczek barwnika, *j* jest gęstością prądu fotoelektrycznego płynącego w ogniwie oraz A_λ (= $\varepsilon_\lambda\, C_{dye}\, l$) jest absorbancją warstwy półprzewodnikowej o grubości *l* dla wybranej długości fali λ.

Układ ośmiu równań zawiera 10 poszukiwanych funkcji: $C_{Op}(X)$, $C_{Rp}(X)$, $C_{Cp}(X)$, $C_{Ap}(X)$, $C_{Os}(X)$, $C_{Rs}(X)$, $C_{Cs}(X)$, $C_{As}(X)$, $\Phi_p(X)$ oraz $\Phi_s(X)$. Wymagane dodatkowe równania można uzyskać wykorzystując zasadę elektroobojętności

$$\sigma_O C_{Op} + \sigma_R C_{Rp} + C_{Cp} - C_{Ap} = 0 \qquad X \in (0, l)$$

$$\sigma_O C_{Os} + \sigma_R C_{Rs} + C_{Cs} - C_{As} = 0 \qquad X \in (l, l+b)$$

Warunki brzegowe są zdefiniowane w następujący sposób:

$X = 0$:

$$\left(\frac{dC_{Op}}{dX} + \sigma_O C_{Op}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right) = 0$$

$$\left(\frac{dC_{Rp}}{dX} + \sigma_R C_{Rp}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right) = 0$$

$$\left(\frac{dC_{Cp}}{dX} + C_{Cp}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right) = 0$$

$$\left(\frac{dC_{Ap}}{dX} - C_{Ap}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right) = 0$$

$X = l$:

$$\varepsilon_p D_{Op}\left(\frac{dC_{Op}}{dX} + \sigma_O C_{Op}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right) = D_{Os}\left(\frac{dC_{Os}}{dX} + \sigma_O C_{Os}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right)$$

$$\varepsilon_p D_{Rp}\left(\frac{dC_{Rp}}{dX} + \sigma_R C_{Rp}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_p}{dX}\right) = D_{Rs}\left(\frac{dC_{Rs}}{dX} + \sigma_R C_{Rs}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right)$$

$$\left(\frac{dC_{Cs}}{dX} + C_{Cs}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right) = 0$$

$$\left(\frac{dC_{As}}{dX} - C_{As}\frac{F}{RT}\frac{d\Phi_s}{dX}\right) = 0$$

$$C_{Op}(l) = C_{Os}(l)$$

$$C_{Rp}(l) = C_{Rs}(l)$$

$$C_{Cp}(l) = C_{Cs}(l)$$

$$C_{Ap}(l) = C_{As}(l)$$

$$\Phi_p(l) = \Phi_s(l)$$

oraz

$$\varepsilon_p \int_0^l C_{Op}(X)dX + \int_l^{l+b} C_{Os}(X)dx = (\varepsilon_p l + b)C_O^0$$

$$\varepsilon_p \int_0^l C_{Rp}(X)dX + \int_l^{l+b} C_{Rs}(X)dX = (\varepsilon_p l + b)C_R^0$$

$$\varepsilon_p \int_0^l C_{Cp}(X)dX + \int_l^{l+b} C_{Cs}(X)dX = (\varepsilon_p l + b)C_C^0$$

$$\varepsilon_p \int_0^l C_{Ap}(X)dX + \int_l^{l+b} C_{As}(X)dX = (\varepsilon_p l + b)C_A^0$$

gdzie $C_O{}^0$ i $C_R{}^0$ są początkowymi stężeniami odpowiednio formy *O* i *R*, $C_C{}^0$ i $C_A{}^0$ początkowymi stężeniami nieelektroaktywnych jonów oraz ε_p jest współczynnikiem porowatości warstwy.

Rozwiązywanie przedstawionego układu równań transportu to również przykład zastosowania schematu całkowania opartego na transformacji zmiennej potencjału elektrostatycznego. Umożliwia on uzyskanie rozwiązań analitycznych (profile stężeń dla każdego indywiduum obecnego w układzie oraz profile potencjału elektrostatycznego w warstwie porowatej i roztworze) w warunkach stacjonarnych, dla dowolnej ilości wprowadzonego elektrolitu podstawowego oraz różnych mediatorów redoks.

Dodatkowo, udało się wyprowadzone ogólne rozwiązania analityczne zaadoptować do opisu tzw. ogniwa Grätzela tj. ogniwa fotoelektrochemicznego uczulanego barwnikiem wykorzystującego układ I_3^- / I^- jako mediator redoks pracującego w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego. Proces przemiany redoks dla tego układu przebiega według równania $\frac{1}{2}I_3^- + e \rightarrow \frac{3}{2}I^-$, a rozwiązania szczególne (profile potencjału elektrostatycznego oraz stężeń indywiduów) mają następujące postaci:

– potencjał elektrostatyczny w warstwie porowatej

$$\Psi_p(x) = -\ln\left[1 - \frac{J\left(\frac{3}{\theta_{Rp}} - \frac{1}{\theta_{Op}}\right)\left(1 - A_\lambda x - e^{-A_\lambda x}\right)}{2\varepsilon_p\left(1 - e^{-A_\lambda}\right)A_\lambda \sum_i c_i(0)}\right]$$

– potencjał elektrostatyczny w warstwie roztworu

$$\Psi_s(x) = \Psi_p(1) - \ln\left[1 - \frac{J\left(\frac{3}{\theta_{Rs}} - 1\right)(1-x)}{2\sum_i c_i(0) + \frac{J}{\varepsilon_p}\left(\frac{3}{\theta_{Rp}} - \frac{1}{\theta_{Op}}\right)\left(\frac{1}{1-e^{-A_\lambda}} - \frac{1}{A_\lambda}\right)}\right]$$

gdzie

$$\sum_i c_i(0) = \sum_i c_i^0 - \frac{J}{2(\varepsilon_p + \beta)(1-e^{-A_\lambda})}\left(\frac{3}{\theta_{Rp}} - \frac{1}{\theta_{Op}}\right)\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{A_\lambda} + \frac{1-e^{-A_\lambda}}{A_\lambda^2} + \frac{\beta}{\varepsilon_p}\left(1 - \frac{1-e^{-A_\lambda}}{A_\lambda}\right)\right] - \frac{J\beta^2}{4(\varepsilon_p + \beta)}\left(\frac{3}{\theta_{Rs}} - 1\right)$$

– profile stężeń jonów elektrolitu podstawowego oraz formy zredukowanej i utlenionej układu redoks w warstwie porowatej

$$c_{Cp}(\Psi_P) = c_C(0)e^{-\Psi_p}$$

$$c_{Ap}(\Psi_P) = c_A(0)e^{\Psi_p}$$

$$c_{Op}(\Psi_P) = B_{1p}e^{\Psi_p} + B_{3p}e^{-\Psi_p}$$

$$c_{Rp}(\Psi_P) = B_{2p}e^{\Psi_p} + B_{5p}e^{-\Psi_p}$$

– profile stężeń jonów elektrolitu podstawowego oraz formy zredukowanej i utlenionej układu redoks w warstwie roztworu

$$c_{Cs}(\Psi_s) = c_C(0)e^{-\Psi_s}$$

$$c_{As}(\Psi_s) = c_A(0)e^{\Psi_s}$$

$$c_{Os}(\Psi_s) = B_{1s}e^{\Psi_s} + B_{3s}e^{-\Psi_s}$$

$$c_{Rs}(\Psi_s) = B_{2s}e^{\Psi_s} + B_{5s}e^{-\Psi_s}$$

gdzie współczynniki B są wyznaczone na podstawie stężeń jonów elektrolitu podstawowego dla $x = 0$, $x = \frac{X}{l}$, $\beta = \frac{b}{l}$, $c_{ip} = \frac{C_{ip}}{C_O^0}$ $(i = O, R, C, A)$, $c_{is} = \frac{C_{is}}{C_O^0}$ $(i = O, R, C, A)$, $\theta_{ip} = \frac{D_{ip}}{D_{Os}}$ $(i = O, R)$, $\theta_{Rs} = \frac{D_{Rs}}{D_{Os}}$, $\Psi = \frac{F}{RT}(\Phi - \Phi(0))$, $J = j\frac{l}{FD_{Os}c_O^0}$.

Opracowana teoria transportu masy realizowanego na drodze dyfuzji i migracji dostarczyła po raz pierwszy wiarygodnych dowodów potwierdzających limitujący charakter transportu masy w pracy ogniwa fotoelektrochemicznego. Dodatkowym ważnym aspektem modelowania teoretycznego są ilościowe zależności pokazujące wpływ parametrów konstrukcyjnych ogniwa (grubość warstwy porowatej, grubość warstwy roztworu, stopień porowatości, kierunek oświetlania fotoelektrody i rodzaj użytego elektrolitu podstawowego) oraz parametrów charakteryzujących mediator redoks (ładunki, współczynniki dyfuzji oraz stężenia początkowe form układu redoks) na wielkość gęstości prądów uzyskiwanych w tego typu ogniwach. Dzięki tym zależnościom możliwa jest staranna optymalizacja konstrukcji ogniw fotoelektrochemicznych.

Opracowany model teoretyczny dedykowany ogniwom fotoelektrochemicznym można łatwo wykorzystać do modelowania transportu dyfuzyjno – migracyjnego w innych układach elektrodowych zawierających modyfikowane elektrody, np. układy półprzewodnikowe fotokatalityczne lub układy zawierające elektrody modyfikowane strukturami polimerowymi i żelowymi. W obydwu przypadkach schemat rozwiązywania równań transportu będzie taki sam jak ten zaproponowany do opisu transportu masy w ogniwach fotoelektrochemicznych; konieczna jest jedynie modyfikacja warunków brzegowych.

II.4 Cienkowarstwowy i ultra cienkowarstwowy układ podwójnych elektrod w warunkach braku elektrolitu podstawowego [H10]

Wspomniano wcześniej, że wyeliminowanie elektrolitu podstawowego z pomiarów elektrochemicznych (woltamperometrycznych) powoduje silne zróżnicowanie odpowiedzi prądowych procesów elektrodowych w funkcji ładunków i współczynników dyfuzji substancji elektroaktywnych. Zmienność tę można jeszcze bardziej zintensyfikować przez zmniejszenie rozmiarów elektrody pracującej lub odległości między dwoma elektrodami pracującymi do zakresu nanometrów.

Zagadnienie to było kolejnym wyzwaniem w cyklu prac poświęconych opisowi teoretycznemu transportu masy w warunkach dyfuzyjno-migracyjnych. W układzie zbudowanym z dwóch blisko siebie umieszczonych (na odległość *l*) elektrod niezależnie polaryzowanych i zanurzonych w roztworze zawierającym tylko elektroaktywną substancję, transport masy odbywa się w obszarze ograniczonym. Stan stacjonarny jest osiągalny znacznie szybciej niż w układach, w których transport odbywa się w obszarze półnieskończonym. Schemat układu elektrod podwójnych oraz przewidywane profile stężeń wszystkich indywiduów występujących w roztworze przed rozpoczęciem eksperymentu oraz w stanie stacjonarnym przedstawia Rys. 4. W tego typu układach produkt np. elektroutleniania na jednej z elektrod jest transportowany do drugiej elektrody, gdzie następuje jego re-elektroredukcja. Jest to tak zwany proces cykliczny redoks odbywający się w układzie „komunikujących" się elektrod.

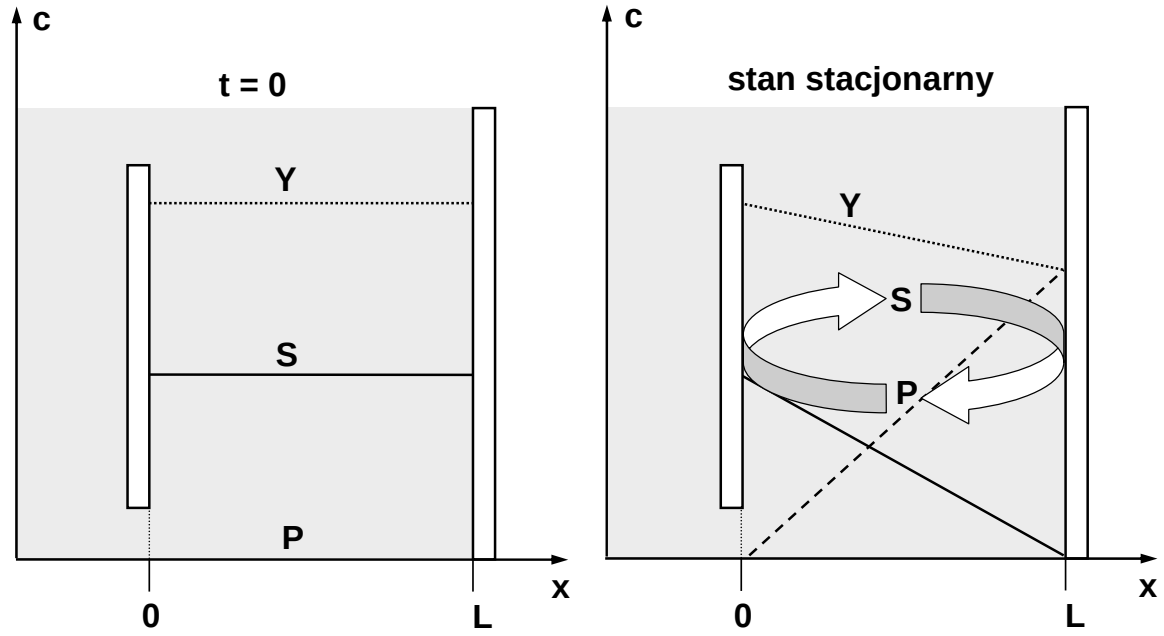


Figure 4. Schemat cienkowarstwowego układu elektrodowego ograniczonego z dwóch stron elektrodami pracującymi („komunikujące się" elektrody). Profile stężeń wszystkich indywiduów przed rozpoczęciem eksperymentu ($t = 0$) oraz w warunkach stacjonarnych są nałożone na schemat układu elektrodowego. Przyjęto, że elektroda w punkcie $X = 0$ pełni funkcję katody, a w punkcie $X = l$ – anody.

W warunkach braku elektrolitu podstawowego układ równań transportu w stanie stacjonarnym, po zastosowaniu transformacji zmiennej potencjału elektrostatycznego w przestrzeni o geometrii liniowej oraz po dokonaniu normalizacji lub skalowania zmiennych ma następującą postać:

$$\left(\frac{dc_S}{d\Psi} + z_S c_S\right)\frac{d\Psi}{dx} = -i$$

$$\left(\frac{dc_P}{d\Psi} + z_P c_P\right)\frac{d\Psi}{dx} = \frac{i}{\theta}$$

$$\left(\frac{dc_Y}{d\Psi} + z_Y c_Y\right)\frac{d\Psi}{dx} = 0$$

Układ równań transportu sprzężony jest z warunkiem elektroobojętności oraz jednocześnie z prawem zachowania masy:

$$\int_{x=0}^{x=1}\left(c_S + c_P + c_Y\right)dx = \left(1 - \frac{z_S}{z_Y}\right)$$

gdzie indeksy *S*, *P* i *Y* oznaczają odpowiednio substrat, produkt oraz przeciwjon substratu, $c_i = \frac{C_i}{C_S^0}$ $(i = S, P, Y)$, $\theta = \frac{D_P}{D_S}$, $x = \frac{X}{l}$ $(x \in [0,1])$, $\Psi = \frac{F}{RT}\left(\Phi - \Phi(X=0)\right)$, $i = \frac{I}{nFAD_S C_S^0}l$, *A* jest polem powierzchni elektrody, a C_S^0 oznacza początkowe stężenie elektroaktywnego indywiduum procesu przebiegającego na anodzie.

Rozwiązywanie układu równań transportu przebiegało zgodnie z opracowanym i wcześniej już opisanym schematem całkowania. Podobnie jak w poprzednich modelach, uzyskane analityczne rozwiązania pozwoliły na wyprowadzenie wyrażeń opisujących zasadnicze, z punktu widzenia pomiarów eksperymentalnych, parametry graniczne, tj. graniczny potencjał elektrostatyczny między elektrodami oraz graniczne natężenie prądu faradajowskiego. Ciekawym rezultatem tych działań jest to, że wyrażenie na graniczny potencjał elektrostatyczny miedzy elektrodami, Ψ^L, ma taką samą postać jak w przypadku transportu realizowanego do mikroelektrody w obszarze półnieskończonym w warunkach braku elektrolitu podstawowego. Taką samą postać ma również wyrażenie na graniczny prąd faradajowski znormalizowany w stosunku do wielkości prądu, i_d^L, przewidywanego dla nadmiaru elektrolitu podstawowego (warunki dyfuzyjne), jeśli $z_S z_P(\theta - 1) = 0$. Wyraz $z_S z_P(\theta - 1)$ przyjmuje wartość 0 jeśli albo θ jest równe 1 (równość współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego, dowolne z_S, z_P, $z_S \neq z_P$), albo z_S jest równe 0 (nienaładowany substrat procesu elektrodowego, dowolne θ oraz z_P, $z_S \neq z_P$), albo z_P jest równe zero (nienaładowany produkt procesu elektrodowego, dowolne θ oraz z_S, $z_P \neq z_S$). W przypadku gdy zarówno substrat, jaki produkt są obdarzone ładunkiem, wyrażenie na i^L / i_d^L ma następującą postać

$$\frac{i^L}{i_d^L} = \frac{\theta+1}{\theta-1}\left[\frac{z_P(z_Y - z_S)^2 + z_S(z_P - z_Y)(z_Y - z_S)e^{-z_Y\Psi^L}}{z_P z_Y(z_Y - z_S) + z_S z_Y(z_Y - z_P)e^{-z_Y\Psi^L}}\right]$$

gdzie i_d^L jest bezwymiarowym prądem granicznym w warunkach stacjonarnych dla nadmiaru elektrolitu podstawowego (czysto dyfuzyjne warunki) wyrażonym w postaci

$$i_d^L = \frac{2\theta}{\theta+1}$$

Wyrażenie na prąd graniczny w warunkach braku elektrolitu podstawowego przewiduje duży wpływ wielkości współczynników dyfuzji na wielkości udziału migracyjnego w wartości prądu granicznego. W szczególności jest to zauważalne dla procesów elektrodowych przebiegających ze zmianą znaku ładunku. Dla tej klasy procesów elektrodowych zależność prądu granicznego od θ "wybucha" przy θ = 1. W takich warunkach teoria przewiduje brak osiągania warunków granicznych, a transport realizowany jest tylko na drodze migracji.

Opracowana teoria pozwoliła również ocenić ilościowo słuszność przyjętego założenia o bezwzględnym spełnieniu warunku elektroobojętności w dowolnym punkcie układu. Modelowanie transportu masy sprzężonego z procesem heterogenicznego przeniesienia ładunku i warunkiem elektroobojętności dla niedoboru elektrolitu podstawowego implikuje, że wielkość nieskompensowanego pola elektrostatycznego w roztworze jest niewystarczająca do pojawienia się gdziekolwiek w układzie akumulacji i rozdzielenia ładunku. Tego typu rozumowanie jest zasadniczo prawdziwe w przypadku, gdy elektryczna warstwa podwójna jest nieznaczną częścią warstwy zubożonej transportem. Staje się ono jednak wątpliwe w sytuacji, gdy odległość między elektrodami pracującymi sięga skali nanometrów. Aby sprawdzić w jakich warunkach założenie elektroobojętności jest spełnione, wyprowadzone wyrażenie na graniczny potencjał elektrostatyczny wprowadzono do równania Poissona, które w postaci bezwymiarowej wyraża wzór

$$-\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{F^2 C_S^0 l^2}\right)\frac{d^2\Psi}{dx^2} = z_S c_S + z_P c_P + z_Y c_Y \equiv \rho_{exc}$$

gdzie ε jest względną stałą dielektryczną środowiska reakcji elektrodowej, ε_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni, ρ_{exc} oznacza lokalny nadmiarowy ładunek zgromadzony w roztworze. Wyraz $\varepsilon\varepsilon_0 RT/F^2$ został wyznaczony dla roztworu wodnego w temperaturze pokojowej (ε = 78, T = 298 K).

Różniczkowanie wyrażenia na potencjał elektrostatyczny wyprowadzonego w oparciu o założenie spełnienia zasady elektroobojętności doprowadziło do uzyskania wielkości błędu stosowania warunku elektroobojętności zamiast ogólniejszego równania Poissona. Wyrazem tego błędu jest lokalny nadmiarowy ładunek oznaczony jako ρ_{exc}.

Stwierdzono ilościowo, że zasadność stosowania warunku elektroobojętności w dowolnym punkcie zaburzonym transportem wzrasta wraz ze wzrostem odległości między elektrodami. Wielkość ρ_{exc} nie przekracza 1% C_S^0, jeśli elektrody rozdzielone są na odległość minimum 100 nm, a współczynniki dyfuzji form elektroaktywnych są porównywalne. Ogólnie, dla procesów elektrodowych z zachowaniem znaku ładunku (dla których osiągalne są warunki graniczne w nieobecności elektrolitu podstawowego) błąd ρ_{exc} nie przekracza 10% C_S^0 dla całego badanego zakresu θ (0.2 – 5.0), jeśli odległość między elektrodami wynosi nie mniej niż 60 nm. Obliczenia wykazały również silną zależność ρ_{exc} od θ. Kierunek tych zmian jest jednak ściśle uzależniony od rodzaju procesu elektrodowego przebiegającego na elektrodach.

Warto także podnieść dwie teoretyczne konsekwencje przeprowadzonej analizy prawdziwości założenia elektroobojętności w dowolnym punkcie układu. Okazuje się, że założenie to jest zawsze bezwzględnie spełnione w dowolnym punkcie niezależnie od ilości elektrolitu podstawowego, jeśli θ jest równe z_P / z_S. W takim przypadku zanika nieskompensowane pole elektrostatyczne nawet w warunkach braku elektrolitu podstawowego. Przewiduje się również, że zasada elektroobojętności będzie bezkrytycznie spełniona w dowolnym punkcie dla procesów przebiegających ze zmianą znaku ładunku, a zaangażowane w proces elektrodowy indywidua będą miały równe współczynniki dyfuzji. Ten wniosek jednak nie jest zaskakujący, gdyż jak już wspominano wielokrotnie w poprzednich sekcjach, unikalność zachowań tej klasy procesów elektrodowych jest właśnie konsekwencją spełnienia warunku elektroobojętności.

Przewidywania teorii transportu dyfuzyjno – migracyjnego realizowanego w cienkowarstwowych układach podwójnych elektrod dostarczają cennych ilościowych informacji o wpływie migracji na cykliczne procesy redoks. Mogą mieć również niebagatelne znaczenie w przypadku poszukiwania nowych funkcjonalności układów instrumentalnych wykorzystujących cykliczne procesy redoks, w tym zastosowania skaningowego mikroskopu elektrochemicznego do badania środowisk o zróżnicowanej zawartości elektrolitu podstawowego.

Dodatkowo, warto nadmienić możliwość zastosowania tego typu układu elektrodowego wraz z opisem teoretycznym do elektrochemicznej detekcji pojedynczych molekuł w warunkach dyfuzji i migracji. Ten kierunek badań rozpoczynam właśnie rozwijać we współpracy z grupą Prof. S.G. Lemay'a (University of Twente, Holandia).

III. Metody wyznaczania współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego w warunkach zmiennej ilości elektrolitu podstawowego [H1, H2]

Wyeliminowanie elektrolitu podstawowego stawia przed metodami elektrochemicznymi potencjalne możliwości wyznaczania wartości współczynników dyfuzji w środowiskach nie modyfikowanych dodatkiem nadmiaru elektrolitu podstawowego. Dotychczas takie zadanie realizowano przy użyciu metod nieelektrochemicznych (radiacyjnych, spektroskopowych, optycznych), które nie wymagają użycia nadmiaru elektrolitu.

Opracowany w ramach rozprawy doktorskiej ogólny model numeryczny transportu dyfuzyjno-migracyjnego pozwolił na dokonanie pewnych uogólnień teoretycznych. Jedno z nich doprowadziło do opracowania metody wyznaczania współczynników dyfuzji elektroaktywnych substancji. Metoda ta, oparta na analizie zmian natężenia prądu z czasem przy użyciu mikroelektrod, wymaga minimalnej wiedzy o badanym układzie. Umożliwia ona, w przeciwieństwie do klasycznych metod (nadmiar elektrolitu podstawowego, duże elektrody), wyznaczenie współczynników dyfuzji zarówno substratu, jaki i produktu procesu elektrodowego bez znajomości stężeń substratu i elektrolitu podstawowego w głębi roztworu oraz elektronowości procesu elektrodowego badanej substancji. Możliwość ta może mieć ogromne zastosowanie szczególnie do tych układów, w których stężenie elektrolitu podstawowego jest nieznane lub dodatek elektrolitu jest niemożliwy (np. elektrochemia ciała stałego).

Zaproponowana nowatorska metoda wyznaczania współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego jest oparta na pomiarach chronoamperometrycznych z podwójnym skokiem potencjału na mikroelektrodach o dowolnej geometrii [H1]. Proces wyznaczania współczynników dyfuzji przebiega w dwóch w krokach (dla dwóch pulsów potencjałowych krzywej chronoamperometrycznej). W pierwszym kroku (dla pierwszego skoku potencjału) jest wyznaczony współczynnik dyfuzji substratu procesu elektrodowego na podstawie relacji, która dla mikroelektrod dyskowych przyjmuje następującą postać:

$$D_S = \frac{4r_{e,d}^2}{\pi^3}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\sqrt{t_g}}\right)^2$$

gdzie $r_{e,d}$ jest promieniem mikroelektrody dyskowej, t_g jest czasem trwania pierwszego skoku potencjału (nie powinien być krótszy niż 0.5 ms (t_g^{lim}) z powodu ładowania warstwy podwójnej i dużego wkładu spadku omowego, zwłaszcza dla znaczącego niedoboru elektrolitu podstawowego), a jest współczynnikiem nachylenia zlinearyzowanej zależności znormalizowanej wielkości prądu chronoamperometrycznego pierwszego skoku potencjału względem $1/\sqrt{t}$, czyli

$$\frac{I^L(\xi,t)}{I^L(\xi,t_g)} = a\frac{1}{\sqrt{t}} + b + O\left(t^{-3/2}\right) \qquad t_g^{\,lim} < t \le t_g$$

Wielkość prądu chronoamperometrycznego pierwszego skoku jest znormalizowana względem wartości prądu uzyskanego dla czasu t_g i określonej wartości współczynnika nadmiaru elektrolitu podstawowego, ξ.

W drugim kroku (odwróconego skoku potencjału) jest wyznaczony współczynnik dyfuzji produktu procesu elektrodowego na podstawie relacji, która dla mikroelektrod dyskowych przyjmuje następującą postać

$$D_P = \frac{1}{a^2}\left(\frac{\pi\sqrt{\pi}}{2r_{e,d}} + \frac{1}{\sqrt{D_S t_g}}\right)^{-2}$$

gdzie D_S jest współczynnikiem dyfuzji wyznaczonym w pierwszym kroku eksperymentu chronoamperometrycznego, a jest współczynnikiem nachylenia zależności znormalizowanej wielkości prądu chronoamperometrycznego, I_r, drugiego (odwróconego) skoku potencjału względem $1/\sqrt{t-t_g}$, czyli

$$\frac{I_r(\xi,t)}{I^L(\xi,t_g)} = a\frac{1}{\sqrt{t-t_g}} - \frac{a}{\sqrt{t_g}} + O(t-t_g)$$

Wielkość prądu chronoamperometrycznego odwróconego skoku potencjału jest również znormalizowana względem wartości prądu uzyskanego dla czasu t_g i określonej wartości współczynnika nadmiaru elektrolitu podstawowego.

Alternatywne podejście do problemu wyznaczania współczynników dyfuzji substancji elektroaktywnych w warunkach braku elektrolitu podstawowego było efektem opracowania teorii transportu dyfuzyjno-migracyjnego do mikroelektrod bez elektrolitu podstawowego. Teoria ta zaowocowała odkryciem równie nowatorskiej, ale znacznie prostszej koncepcyjnie metody wyznaczania współczynnika dyfuzji produktu (przy znajomości współczynnika dyfuzji substratu procesu elektrodowego) [H2]. Metoda ta podobnie jak wyżej opisana wymaga minimalnej wiedzy o badanym układzie. Wykorzystuje zlinearyzowaną postać zależności wielkości granicznego prądu faradajowskiego zarejestrowanego w warunkach nieobecności elektrolitu podstawowego od stosunku współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego:

$$\frac{I^L(\xi=0)}{I_d^L} = \frac{I_1^L(\xi=0)}{I_d^L} + a\ln\left(\frac{D_P}{D_S}\right)$$

gdzie $I_1{}^L$ jest przewidywanym granicznym natężeniem prądu wyznaczonym dla równych współczynników dyfuzji form redoks w układzie bez elektrolitu podstawowego, a jest współczynnikiem, którego wartość zależy od ładunków indywiduów występujących w układzie (z_S, z_P oraz z_X), $I_d{}^L$ jest wartością granicznego prądu procesu elektrodowego badanego układu redoks prowadzonego w nadmiarze elektrolitu podstawowego (warunki dyfuzyjne). Doniosłość tej metody polega na bardzo prostej eksperymentalnej realizacji procesu wyznaczania współczynnika dyfuzji produktu procesu elektrodowego. Wymaga wykonania dwóch sekwencji pomiarowych: rejestracji woltamperogramów badanego układu redoks w warunkach braku i nadmiaru elektrolitu podstawowego. W drugim przypadku wysokość fali woltamperometrycznej informuje dodatkowo o wielkości współczynnika dyfuzji substratu procesu elektrodowego na podstawie dobrze znanej zależności:

$$I_d^L = gnFD_S C_S^b r_e$$

gdzie *g* jest współczynnikiem odpowiadającym geometrii zastosowanej mikroelektrody.

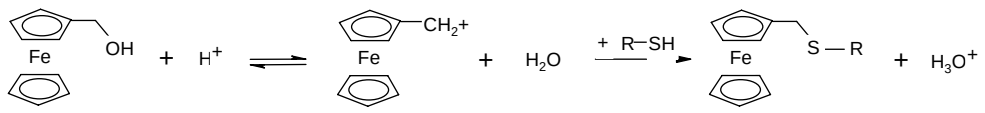
Weryfikacja przedstawionych metod została przeprowadzona dla szeregu układów redoks, tj. ferrocenu, pochodnych ferrocenu podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi: 1,1'-ferrocenodimetanolu ($Fe(C_5H_4)_2(CH_2OH)_2$), ferrocenooctanu sodowego ($Fe(C_5H_5)$-$(C_5H_4)(CH_2COO^-)Na^+$), heksafluorofosforanu ferrocenylometylotrimetyloammoniowego ($Fe(C_5H_5)(C_5H_4)(CH_2N(CH_3)_3)^+PF_6^-$) oraz heksacyjanożelazianów w różnych środowiskach.

Warto również zaznaczyć, że obydwa zaproponowane podejścia, choć wykorzystują różne techniki elektroanalityczne, prowadzą do uzyskania nie różniących się istotnie rezultatów.

IV. Projektowanie i synteza nowych układów redoks opartych na jednostce ferrocenowej dedykowanych do badań elektrochemicznych i analitycznych w warunkach zmiennej ilości elektrolitu podstawowego [H3, H4, H7, H8]

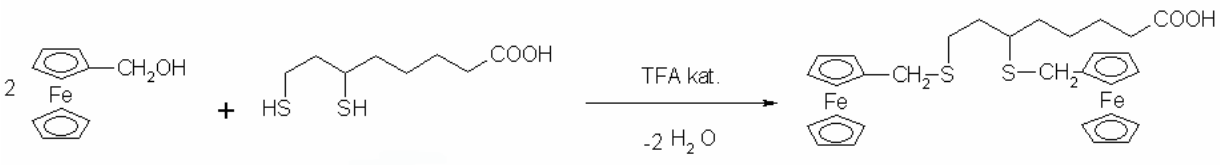
Walidacja przewidywań opracowanych modeli teoretycznych oraz eksperymentalna weryfikacja metod wyznaczania współczynników dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego zostały przeprowadzone na podstawie ich zestawienia z wynikami pomiarów elektrochemicznych wybranych układów redoks. Część z nich dostępna jest handlowo, a część wymagała własnej pracy syntetycznej w kierunku uzyskania zaprogramowanych własności układu redoks niezbędnych do weryfikacji często bardzo zaskakujących przewidywań teoretycznych. Czynniki, które brane były pod uwagę w trakcie projektowania nowych układów redoks obejmowały: wielkość i znak ładunku cząsteczek substancji elektroaktywnej (cecha ta nadaje specyficzny rys procesowi elektrodowemu i przyporządkowuje go do odpowiedniej klasy reakcji elektrodowej w warunkach dyfuzyjno-migracyjnych), relatywnie duża szybkość wymiany elektronu w procesie elektrodowym oraz przynajmniej umiarkowany stopień rozpuszczalności w wodzie. Tego typu możliwości dostarczają związki ferrocenu podstawione różnymi grupami funkcyjnymi, tj. ujemnie naładowaną grupą sulfonową, dodatnio naładowaną grupą amoniową, inną wstępnie sfunkcjonalizowaną pochodną ferrocenu lub innym ugrupowaniem zmieniającym swój ładunek pod wpływem zmian pH środowiska. Związki te zostały otrzymane na podstawie własnej (opracowanej we współpracy z Wydziałem Technologii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu (dr Bogusław Misterkiewicz)) ścieżki syntetycznej.

Sposób otrzymywania nowych pochodnych ferrocenu wykorzystuje możliwość wytwarzania kationu α-ferrocenylokarbeniowego, bardzo stabilnego w środowisku mocnego kwasu. Kation ten można łatwo sprzęgać z innymi podstawnikami zawierającymi grupę tiolową. Procedurę syntetyczną przestawia schemat poniżej



Bardzo istotnym elementem tej procedury jest rodzaj użytego katalizatora kwasowego. Najczęściej stosowany kwas tetrafluorooctowy (TFA) nie jest optymalny z punktu widzenia jakości uzyskiwanych produktów. W dalszych pracach syntetycznych udało się jednak wyeliminować te niekorzystne cechy przez zastosowanie stałego katalizatora tj. Nafionu.

Pilotażowym sprawdzianem zaproponowanej procedury była synteza soli sodowej kwasu (6,8-diferrocenylometylotio)oktanowego według schematu [H4]



Badania woltamperometryczne związku w postaci soli sodowej wykazały pojawienie się znaczącego efektu wzmocnienia jego prądu faradajowskiego w roztworze wodnym o niskiej mocy jonowej [H4]. Utlenianie dwóch grup ferrocenowych prowadziło do konwersji anionu w kation. W warunkach braku elektrolitu podstawowego dla tej klasy procesów elektrodowych, tj. procesów przebiegających ze zmianą znaku ładunku, jest przewidywane zjawisko samowzmocnienia prądu faradajowskiego. Transport substancji elektroaktywnych odbywa się wtedy tylko na drodze migracji bez wkładu dyfuzji. Zmiany prądu faradajowskiego są więc liniowo związane z wielkością przyłożonego potencjału i są opisywane po prostu prawem Ohma.

Utlenianie soli sodowej kwasu (6,8-diferrocenylometylotio) oktanowego wykazywało wiele symptomów efektu samowzmocnienia prądu faradajowskiego. Efekt ten był jednak częściowo wygaszony konkurencyjnym homogenicznym procesem redoks między produktem procesu elektrodowego i przeciwnie naładowanym substratem, prowadzącym do powstania w warstwie przyelektrodowej nienaładowanego produktu ubocznego.

Modyfikacja procedury syntetycznej oraz zastosowanie w roli łącznika jednostek ferrocenowych znacznie bardziej polarnej soli sodowej kwasu 2,3-dimerkapto-1-propanosulfonowego daje potencjalną szansę wyeliminowania ograniczeń obserwowanych dla soli sodowej kwasu (6,8-diferrocenylometylotio)oktanowego i jest aktualnie testowana.

Pewnym sposobem eksperymentalnej symulacji zachowań procesu elektrodowego przebiegającego ze zmianą znaku ładunku było wykorzystanie mieszaniny dwu układów redoks, których procesy elektrodowe zachodzą równolegle [H3]. Zastosowano dwa układy redoks, tj. pochodne ferrocenu: nienaładowaną (1,1'-ferrocenodimetanol) oraz ujemnie naładowaną (ferrocenooctan lub ferrocenosufonian), których potencjały formalne redoks i współczynniki dyfuzji różniły się nieznacznie eliminując tym samym efekty nieaddytywności prądów granicznych. Pochodne ferrocenu zostały tak dobrane, że jonowy substrat jednego z procesów elektrodowych był jednocześnie przeciwjonem dla produktu równoległego procesu elektrodowego. W ten sposób uzyskano efekt przyciągania elektrostatycznego między jonami w głębi roztworu i nagromadzonymi w warstwie przyelektrodowej, będącego konsekwencją zachowania elektroobojętności w warstwie zubożonej. Makroskopowo, efekt ten prowadził do zwiększenia strumienia zjonizowanego elektroaktywnego składnika, uwidaczniającego się znaczącym wzmocnieniem prądu faradajowskiego w stosunku do układu, w którym jedynym składnikiem ulegającym procesowi elektrodowemu w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego jest ujemnie zjonizowana pochodna ferrocenu.

Schematycznie jeden z możliwych wariantów realizacji tego pomysłu można przedstawić w następujący sposób:

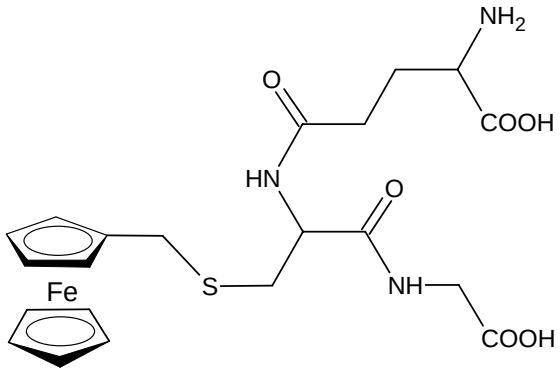
(1) $S_1^0 - e \rightarrow P_1^+$

(2) $S_2^- - e \rightarrow P_2^0$

gdzie *S* i *P* oznaczają odpowiednio substrat i produkt procesu elektrodowego, a indeksy górne - wielkość ładunku.

Stosując analogiczny tok rozumowania, przez odpowiedni dobór składników mieszaniny (tzn. zastąpienie ujemnie naładowanej pochodnej ferrocenu dodatnio naładowanym odpowiednikiem (heksafluorofosforanem ferrocenylometylotrimetyloammoniowym)), można było również uzyskać efekt zmniejszenia intensywności transportu, czyli w efekcie znaczące obniżenie wielkości rejestrowanego prądu.

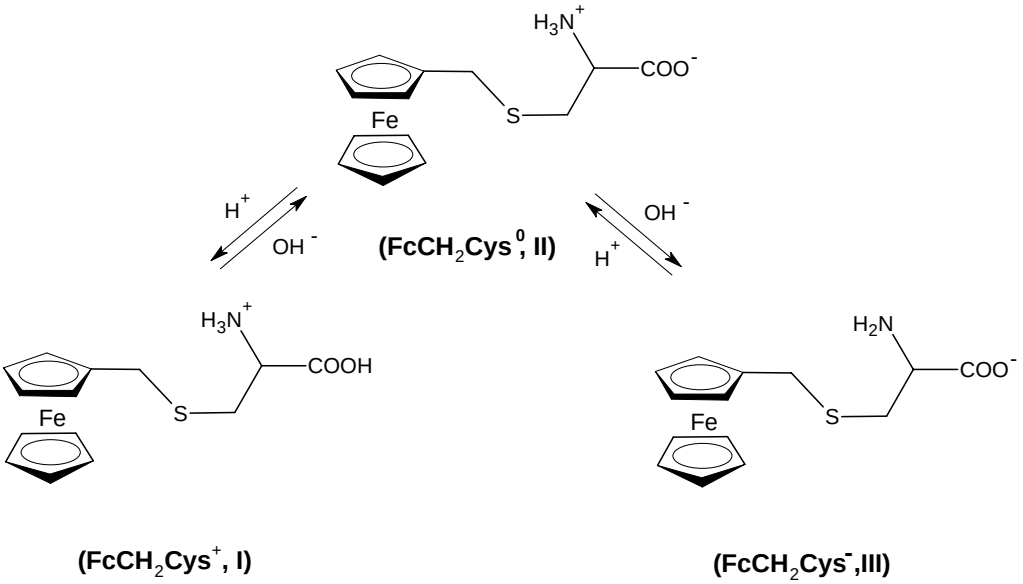
Jednym z ostatnich etapów badań w przedstawionym cyklu publikacji była próba modyfikacji związków o dużym znaczeniu dla funkcjonowania organizmów żywych. Główny wysiłek skierowany został w stronę biotioli, czyli grupy antyoksydantów o szerokim spektrum działania, m. in. wykorzystywanych w procesie neutralizacji wolnych rodników w organizmie. Przedstawicielami tej dość dużej grupy są aminokwas L-cysteina oraz tripeptyd zawierający L-cysteinę glutation. Utleniając się neutralizują one rodniki, które przechodzą w formę zredukowaną. Obecność grupy tiolowej w tych biologicznie aktywnych związkach pozwoliła zastosować zaproponowany schemat reakcyjny sprzęgania z jednostką ferrocenową. Efektem tych prac była synteza S-ferrocenylometylo-L-glutationu (Rys. 5) [H7] oraz S-ferrocenylometylo-L-cysteiny (Rys. 6) [H8].



Rys. 5. Wzór strukturalny S-ferrocenylometylo-L-glutationu.

Włączenie jednostki ferrocenowej umożliwiło, na podstawie rejestracji odpowiedzi prądowej ferrocenu i przewidywań opracowanej teorii transportu dyfuzyjno-migracyjnego, badanie szybkości transportu biotioli w środowiskach o zróżnicowanej mocy jonowej i wartości pH. Zaobserwowana silna zależność wielkości prądu granicznego od wypadkowego ładunku cząsteczki i współczynników dyfuzji elektroaktywnych indywiduów (wyznaczonych wcześniej opisanymi metodami) posłużyła jako narzędzie diagnostyczne do przewidywania możliwych zmian konformacyjnych cząsteczki biotiolu wywołanych przeniesieniem elektronu. Tego typu możliwość jest szczególnie istotna do oceny aktywności biologicznej peptydów / enzymów [H7]. Warto podkreślić, że możliwość detekcji zmian konformacyjnych produktu procesu elektrodowego jest możliwa tylko w warunkach znacznego niedoboru elektrolitu podstawowego.

Warto również dodać, że zmiana pH środowiska zmienia wypadkowy ładunek cząsteczek badanych biotioli. Szczególnie łatwo to zaobserwować dla pochodnej L-cysteiny, która w zależności od pH środowiska może przyjmować różnorodnie naładowaną formę: od jednowartościowego kationu, poprzez jon obojnaczy do jednowartościowego anionu (Rys. 6). Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi efekt ten zasadniczo modyfikuje intensywność ich transportu dyfuzyjno-migracyjnego i dystrybucję stężeń [H7, H8]. Znajomość dystrybucji stężenia tych związków jest, z kolei, kluczowa z punktu widzenia ich aktywności biologicznej.



Rys. 6. Wzory strukturalne różnych form S-ferrocenylometylo-L-cysteiny w zależności od pH środowiska.

Zalety obecności jednostki ferrocenowej w związkach o znaczeniu terapeutycznym zostały niedawno zauważone i łączone są z istotną dla organizmów ludzkich ich umiarkowaną lub niewielką toksycznością.

Rezultaty badań transportu dyfuzyjno - migracyjnego do mikroelektrod oraz wynikające z tego nowe możliwości w elektroanalizie są przedmiotem rozdziału w Encyklopedii Chemii Analitycznej [H9].

V. Podsumowanie

Najważniejsze osiągnięcia wynikające z badań opisanych w jednotematycznym cyklu publikacji obejmują:

- opracowanie schematu analitycznego rozwiązywania (całkowania) równań transportu dyfuzyjno – migracyjnego w warunkach stacjonarnych uwzględniających różnice we współczynnikach dyfuzji substratu i produktu procesu elektrodowego [H2, H5];
- opracowanie teorii transportu dyfuzyjno - migracyjnego i zastosowanie jej do opisu i optymalizacji różnych układów elektrochemicznych:
  - układ elektrodowy, w której elektrodą pracującą jest mikroelektroda (transport w obszarze półnieskończonym o geometrii sferycznej) [H2, H5];
  - ogniwo fotoelektrochemiczne uczulane barwnikiem (transport w ograniczonym obszarze w warstwie porowatej i będącej z nią w kontakcie warstwie roztworu) [H6];
  - cienkowarstwowy układ dwóch równoległych elektrod (w tym układy elektrod z przerwą rzędu nanometrów; transport w ograniczonym obszarze o geometrii liniowej oraz testowanie zasadności stosowania warunku elektroobojętności) [H10];

- uzyskanie znaczącego postępu w wyznaczaniu współczynników dyfuzji zarówno substratu, jaki produktu procesu elektrodowego w warunkach niedoboru elektrolitu podstawowego i przy minimalnej wiedzy o badanym układzie poprzez wykorzystanie technik chronowoltamperometrii z podwójnym skokiem potencjału [H1] lub woltamperometrii w warunkach stacjonarnych na mikroelektrodach [H2];
- eksperymentalna weryfikacja przewidywań teoretycznych za pomocą samodzielnie zaprojektowanych i zsyntezowanych we współpracy nowych układów redoks opartych na jednostce ferrocenowej o zaprogramowanych własnościach transportowych, w tym:
    - otrzymanie soli sodowej kwasu (6,8-diferrocenylometylotio)oktanowego, której utlenianie przebiegające ze zmianą znaku ładunku pozwoliło zweryfikować przewidywania teoretyczne o silnym efekcie samowzmocnienia prądu faradajowskiego [H4];
    - otrzymanie S-ferrocenylometylo-L-glutationu oraz S-ferrocenylometylo-L-cysteiny pozwoliło zweryfikować przewidywania teoretyczne dla układów redoks, których wypadkowy ładunek cząsteczki ulega zmianie pod wpływem zmian pH i określić wpływ zmiennej mocy jonowej i pH na efektywność transportu i zmiany konformacyjne tych aktywnie biologicznie układów [H7, H8];
- analityczne podejście do modelowania transportu dyfuzyjno-migracyjnego w sposób naturalny uogólnia fundamenty teoretyczne większości technik elektroanalitycznych [H9].

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

5. A Dorobek naukowy – sumarycznie (Web of Science, dane z 3 czerwca 2013)

Liczba publikacji (w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej): 23

Liczba książek, rozdziałów w książkach: 2

Sumaryczny IF: 82.268 (3.577/publ.)

Liczba cytowań: 263 (11.43/publ.)

Liczba cytowań bez autocytowań: 211

Indeks Hirscha h = 11

Trzy prace (w tym praca H10) przyjęte do druku nie są jeszcze objęte indeksowaniem i nie są wliczone do powyższego raportu. Łączny IF tych trzech prac wynosi 13.763.

5. B Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w punkcie 4) publikacji naukowych z tzw. listy filadelfijskiej

I. Wykaz prac uzyskanych przed uzyskaniem stopnia doktora

	Autorzy, tytuł, czasopismo, tom, rok, strony	IF	Liczba cytowań
1	**W. Hyk**, M. Pałys, Z. Stojek "Migrational Chronoamperometry of Uncharged Substrates. Influence of Electron Transfer Rate" *J. Electroanal. Chem.*, 415 (1996) 13-22.	2.905	36
2	**W. Hyk**, Z. Stojek "Chronoamperometry of Uncharged Species under the Conditions of Deficiency of Supporting Electrolyte: Experiment vs. Theory" *J. Electroanal. Chem.* 422 (1997) 179-184.	2.905	23
3	M. Donten, **W. Hyk**, M. Ciszkowska, Z. Stojek "Electrooxidation of Ammonia and Simple Amines at Titanium Electrodes Modified with a Mixture of Ruthenium and Titanium Dioxides" *Electroanalysis,* 9 (1997) 751-754.	2.872	11
4	**W. Hyk**, Z. Stojek "Migrational Chronoamperometry for Various Reaction Stoichiometries and a Variety of Types of Supporting Electrolyte" *J. Electroanal. Chem.,* 439 (1997) 81-88.	2.905	14
5	**W. Hyk**, Z. Stojek "Physicochemical Consequences of Generating a Thin Layer of Ionic Liquid at Microelectrode Surface in Undiluted Redox Liquid" *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 577-584.	3.696	20
6	**W. Hyk**, Z. Stojek "Reverse Pulse Voltammetry and Double Potential Step Chronoamperometry as Useful Tools for Characterization of Electroactive Systems under the Conditions of Mixed Diffusional and Migrational Transport" *Anal. Chem.*, 70 (1998) 5237-5243.	5.856	4
7	**W. Hyk**, M. Ciszkowska "Studies of Transport Phenomena and Electrostatic Interactions in Polyacrylate Gels" *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6466-6474.	3.696	23

IF oraz liczba cytowań na podstawie bazy Web of Science oraz Journal Citation Reports z dnia. 03.06.2013.

Pracę naukową rozpocząłem podczas ostatnich lat studiów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod.

Główny wysiłek badawczy w tym okresie był skupiony na stworzeniu numerycznego modelu transportu masy (symulacji przebiegu procesów elektrodowych w czasie) w warunkach dyfuzyjno – migracyjnych dla wybranych klas procesów elektrodowych w różnych środowiskach (roztwory wodne, nierozcieńczone ciecze redoks, polielektrolity, żele polimerowe). Głównym osiągnięciem było stworzenie modelu numerycznego opisującego dynamikę w czasie transportu realizowanego na drodze dyfuzji i migracji (uogólnione II prawo Ficka) dla elektroutleniania lub elektroredukcji nienaładowanych substratów w warunkach znacznego niedoboru elektrolitu podstawowego z uwzględnieniem kinetyki heterogenicznego przeniesienia elektronu.

Wszelkie obliczenia numeryczne (symulacja komputerowa) były wykonywane za pomocą własnych programów napisanych w języku C/C++.

Owocem tych działań była praca doktorska obroniona pod koniec grudnia 1999 roku.

II. Wykaz prac uzyskanych po uzyskaniu stopnia doktora

	Autorzy, tytuł, czasopismo, tom, rok, strony	IF	Liczba cytowań
1	**W. Hyk**, M. Ciszkowska "Voltammetric Studies of Transport Properties of Poly(N-isopropylacrylamide-*co*-Acrylic Acid) Gels Swollen by Methanol" *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2268-2272.	2.590	9
W. Hyk (80%): przygotowanie próbek żelu; pomiary chronoamperometryczne i woltamperometryczne; obliczenia; interpretacja wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki).			
2	**W. Hyk***, K. Caban, M. Donten, Z. Stojek „ Properties of Microlayers of Ionic Liquids Generated at Microelectrode Surface in Undiluted Redox Liquids. Part II" *J. Phys. Chem. B,* 105 (2001) 6943-6949.	3.696	9
W. Hyk (60%): udział w pomiarach woltamperometrycznych; analiza danych eksperymentalnych; wyznaczanie współczynników dyfuzji; interpretacja wyników; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.			
3	K. Caban, **W. Hyk**, M. Donten, Z. Stojek „Influence of Gravitation on Steady-State Currents of Undiluted Alcohols at Microelectrodes" *Chem. Anal.*, 46 (2001) 813-822.	0.520	4
W. Hyk (30%): udział w pomiarach woltamperometrycznych; analiza danych eksperymentalnych; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy.			
4	**W. Hyk**, M. Ciszkowska "Preparation and Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide-*co*-Acrylic Acid) Gels Swollen by Non – Aqueous Solvents: Alcohols" *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 11469-11473.	3.696	12

W. Hyk (80%): przygotowanie próbek żelu; pomiary chronoamperometryczne i woltamperometryczne; obliczenia; interpretacja wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki).			
5	**W. Hyk***, M. Karbarz, Z. Stojek, M. Ciszkowska „Efficiency of Solute Release from Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Gels: Electrochemical Studies” *J. Phys. Chem. B,* 108 (2004) 864-868.	3.696	15
W. Hyk (60%): opracowanie modelu teoretycznego; udział w przygotowaniu próbek żelu; udział w pomiarach woltamperometrycznych i konduktometrycznych; obliczenia; interpretacja wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.			
6	**W. Hyk**, M. Masiak, Z. Stojek, M. Ciszkowska „Diffusion of Uncharged Probe Reveals Structural Changes in Polyacids Initiated by Their Neutralization. Poly(Acrylic Acids)” *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 4425-4430.	3.696	4
W. Hyk (60%): opracowanie modelu teoretycznego; udział w pomiarach woltamperometrycznych; analiza danych eksperymentalnych; interpretacja wyników; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy (tekst, tabele, rysunki).			
7	M. Masiak, **W. Hyk**, Z. Stojek, M. Ciszkowska “Structural Changes of Polyacids Initiated by Their Neutralization with Various Alkali Metal Hydroxides. Diffusion Studies in Poly(Acrylic Acid)s” *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 11194-11200.	3.696	7
W. Hyk (30%): opracowanie modelu teoretycznego; analiza danych eksperymentalnych; interpretacja wyników; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy.			
8	M. Karbarz, **W. Hyk**, Z. Stojek, “Swelling Ratio Driven Changes of Probe Concentration in pH- and Ionic Strength-Sensitive Poly(Acrylic Acid) Hydrogels” *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 1217–1220.	4.859	7
W. Hyk (50%): koncepcja syntezy żelu; udział w przygotowaniu próbek żelu; udział w pomiarach woltamperometrycznych; analiza danych eksperymentalnych; udział w interpretacji wyników; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy (tekst, tabele, rysunki).			
9	**W. Hyk***, Z. Stojek, “Quantifying Uncertainty of Determination by Standard Additions and Serial Dilutions Methods Taking into Account Standard Uncertainties in Both Axes” *Anal. Chem.*, 85 (2013), 5933–5939.	5.856	-
W. Hyk (90%): opracowanie metody przewidywania stężeń analitów i ich niepewności z krzywej kalibracyjnej uwzględniającej niepewności dwóch korelowanych zmiennych; opracowanie podstaw teoretycznych metody sekwencyjnych rozcieńczeń do oznaczania analitu w próbce rzeczywistej; modelowanie Monte-Carlo; obliczenia; zestawienie wyników eksperymentalnych z teoretycznymi; interpretacja wyników; koncepcja układu pracy; pełna edycja pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.			

10	**W. Hyk***, D. Święcicka and S. Garboś "Application of Mixed (Bimodal) Distribution to Human Health Risk Assessment of Cu and Ni in Drinking Water Collected by RDT Sampling Method from a Large Water Supply Zone" *Microchemical Journal*, (2013) dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.002	3.048	-

W. Hyk (40%): opracowanie teoretycznej metody detekcji, ilościowej charakterystyki oraz rozdziału mieszanych rozkładów normalnych (rozkładów bimodalnych); obliczenia statystyczne; zestawienie wyników eksperymentalnych z teoretycznymi; udział w interpretacji wyników eksperymentalnych; udział w koncepcji układu pracy; udział w edycji pracy (tekst, tabele, rysunki); funkcja autora korespondencyjnego.

IF oraz liczba cytowań na podstawie bazy Web of Science oraz Journal Citation Reports z dnia. 03.06.2013.

Okres badawczy po uzyskaniu stopnia doktora, oprócz jednotematycznego cyklu prac wymienionego w punkcie 4, będącego podstawą postępowania habilitacyjnego, zaowocował jeszcze dwoma niezależnymi blokami monotematycznych zestawów prac. Pierwszy [prace nr 1, 4, 5, 6, 7, 8] dotyczy badań przejść fazowych i transportu substancji w żelach polimerowych czułych na zmiany temperatury lub pH środowiska. Tematykę tę podjąłem jako pierwszy na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Aktualnie jest ona wydajnie i skutecznie realizowana w zespole Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod na Wydziale Chemii UW. Żele definiuje się ogólnie jako trójwymiarowe sieci połączonych ze sobą jednostek molekularnych, wypełnione roztworem lub rozpuszczalnikiem. W wielu przypadkach żel zawierać może aż 99% rozpuszczalnika. Materiały te posiadają więc niezwykłą zdolność przechowywania fazy ciekłej zachowując „stałą" konsystencję. Unikalną cechą żeli polimerowych są ich przejścia fazowe, czyli przemiany struktury żelu ze stanu napęczniałego w skurczony i vice versa. Przemianom tym towarzyszy odpowiednio wyrzucenie znaczącej ilości roztworu lub jej wchłonięcie przez materiał żelowy. Zjawisko to może być indukowane różnymi czynnikami środowiskowymi: temperatura, zmiany pH, obecność oraz zmiany stężenia elektrolitów, promieniowanie elektromagnetyczne, pole magnetyczne i in. Czynniki te pozwalają „inteligentnie" sterować właściwościami fizycznymi i zmianami strukturalnymi żeli. W związku z tym przemiany fazowe żeli znalazły szereg spektakularnych zastosowań przy konstrukcji, m. in.: sztucznych mięśni, układów dostarczających w sposób kontrolowany leki, pamięci chemicznych, baterii czy różnorodnych sensorów. Głównym osiągnięciem cyklu prac poświęconych tematyce żelowej było opracowanie teorii transportu masy w strukturach żelowych. Teoria ta pozwoliła wyznaczać rozkłady stężeń substancji ich ruchliwość oraz określać zmiany strukturalne ułożenia łańcuchów polimerowych w matrycy żelowej w warunkach różnego stopnia napęcznienia lub przejścia fazowego indukowanego zmianą temperatury lub pH środowiska. Przewidywania zostały bardzo bogato zweryfikowane rezultatami eksperymentalnym dla żeli opartych na łańcuchu poli(N-izopropyloakrylamidowym) oraz poliakrylanów. Ważnym osiągnięciem tych prac było również opracowanie dogodnej i szybkiej metody otrzymywania usieciowionych żeli opartych na szkielecie kwasu poliakrylowego, w których stopień napęcznienia łatwo można sterować za pomocą stopnia zjonizowania (gęstości ładunku) łańcuchów polimerowych regulowanego przez pH środowiska. Prace te pozwoliły zaobserwować po raz pierwszy silny efekt akumulacji (specyficznej sorpcji) substancji w matrycy żelowej w funkcji stopnia napęcznienia żelu.

Prace nr 9 i 10 formułują natomiast zalążek drugiego monotematycznego cyklu prac poświęconego analizie statystycznej oraz zagadnieniom metrologicznym w badaniach chemicznych (analizie chemicznej). Podjęta przeze mnie tematyka nie była realizowana do tej

pory na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Zaowocowała wysoko punktowanymi pracami, w których zaprezentowane zostały nowe metody (narzędzia) statystyczne: metoda przewidywania wielkości zmiennej niezależnej z liniowej zależności kalibracyjnej uwzględniającej niepewności na dwóch osiach [9] oraz detekcji i ilościowej charakterystyki mieszanych rozkładów normalnych wyników pomiarów (rozkłady bimodalne) [10]. Pierwsze z narzędzi jest szczególnie przydatne w pracy analitycznej zmierzającej do oznaczania analitów z dużą wiarygodnością metodami dodatków wzorca lub nowo zaproponowaną metodą sekwencyjnych rozcieńczeń próbki wzbogaconej. Narzędzie to zostało już wkomponowane w rozwijaną przeze mnie usługę *e*-stat: analiza statystyczna online w laboratorium analitycznym (szczegółowo opisaną w punkcie 5. E). Druga z opublikowanych metod statystycznych pozwala przeprowadzić wnikliwą analizę statystyczną wyników pomiarów pochodzących z populacji o dużym stopniu niejednorodności. Opracowane metody statystyczne zostały również zweryfikowane eksperymentalnie. Planuję dalszy rozwój tego obszaru badawczego w najbliższym czasie.

5. C Książki, monografie, publikacje naukowe w czasopismach spoza tzw. listy filadelfijskiej

I. Książki, monografie, rozdziały w książkach / monografiach

	Autorzy, tytuł	Wydawca, miejsce, rok
1	**W. Hyk**, Z. Stojek "Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym"	wyd. 1: Komitet Chemii Analitycznej PAN, Warszawa 2000 wyd. 2, rozszerzone: Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2006 wyd. 3, rozszerzone: Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2010
2	**W. Hyk**, Z. Stojek, "Microelectrodes for Electroanalytical Chemistry"	Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, S1-S3 (2010) 1115-1134.

II. Recenzowane materiały pokonferencyjne

	Autorzy, tytuł	Czasopismo lub wydawca, tom, rok, strony
1	**W. Hyk**, Z. Stojek „Simulation of Transient Currents for Undiluted Liquid Substances at Microelectrodes"	Proceedings of the symposium on chemical and biological sensors and analytical electrochemical methods, ed. A.J. Ricco, *The Electrochemical Society*, vol. 97-19 (1997), p. 444-50.
2	**W. Hyk**, Z. Stojek „*e*-stat - statystyka przez Internet"	*Analityka*, 4 (2001) 49.
3	**W. Hyk**, M. Ciszkowska "Electrochemical Determination of Solution Storage and Release Efficiency in Thermoresponsive NIPA Gels"	Abstracts of papers of *the American Chemical Society*, 226: 354-PMSE Part 2, 2003.

5. D Wynalazki, zgłoszenia patentowe, wzory użytkowe i przemysłowe

W. Hyk, K. Kitka

„Sposób rozdziału i wyodrębnienia srebra z materiałów zawierających srebro, ołów i miedź”

Zgłoszenie wynalazku P.400245 (w trakcie oceny po uzyskaniu pozytywnych wskaźników w sprawozdaniu o stanie techniki).

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdziału i wyodrębnienia srebra z materiałów zawierających dodatkowo ołów i miedź. Wynalazek może mieć zastosowanie do odzysku srebra ze wszelkich materiałów, w których obok srebra występują ołów i miedź, tj. szlamów anodowych z procesu elektrorafinacji miedzi, złomu, zużytych kąpieli galwanicznych itp.

Praca ta jest efektem realizacji projektu o nazwie „Greenmet Electrochem Project”, który znajduje się na liście w punkcie 5. G.

5. E Programy i systemy komputerowe

W. Hyk

Usługa internetowa *e*-stat “Analiza statystyczna online w laboratorium analitycznym” (www.e-stat.pl)

Opracowana autorska usługa internetowa o nazwie *e*-stat, pozwala prowadzić, często bardzo złożone, obliczenia statystyczne przez internet. Wyrazem bardzo dynamicznie rozwijającej się sfery życia związanej z internetem jest pojawianie się nowych usług informatycznych. Jedną z nich jest możliwość użytkowania programów komputerowych za pomocą sieci bez konieczności posiadania odpowiedniego programu na swoim komputerze. Idea ta stanowi fundament rozwijanej przeze mnie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego usługi *e*-stat dostępnej pod adresem:
www.e-stat.pl (dostęp za pomocą loginu: e-stat i hasła: AnStat).

Usługa *e*-stat to zestaw aplikacji internetowych, służących do prowadzenia obliczeń statystycznych przez internet. Aplikacje pracują na serwerze podłączonym do sieci internet i komunikują się z użytkownikiem za pomocą interaktywnych stron www wyświetlanych w przeglądarce internetowej. Podzielone są tematycznie na moduły związane z różnymi aspektami analizy statystycznej wyników pomiarów. Obecnie usługa *e*-stat składa się z następujących modułów narzędzi statystycznych: testy statystyczne oraz parametry statystyczne, metody oparte na regresji liniowej, analiza błędu losowego, analiza błędu systematycznego, szacowanie niepewności pomiaru, karty kontrolne oraz tablice rozkładów statystycznych. Narzędzia te służą do realizacji takich zadań, jak walidacja metody badawczej, konstrukcja budżetów niepewności pomiarów, bieżąca kontrola jakości pomiarów za pomocą kart kontrolnych oraz zapewnienie spójności pomiarowej. Elementy te stanowią ważne ogniwa w procesie sterowania jakością badań w laboratorium. Użytkownicy *e*-stat, używając tylko przeglądarki www, mają możliwość skorzystania dodatkowo z szeregu, często niedostępnych w programach komercyjnych, narzędzi do obróbki statystycznej wyników

pomiarowych (np. konstrukcja krzywej kalibracyjnej korzystając z metody regresji liniowej uwzględniającej niepewności dwóch osi, szacowanie niepewności funkcji niejawnych). Komputer użytkownika służy jedynie do przesyłania danych oraz odbierania rezultatów obliczeń. Obliczenia numeryczne oraz generowanie grafiki wykonuje zdalnie serwer znajdujący się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Usługa *e*-stat stanowiła też inspirację do stworzenia i prowadzenia autorskich zajęć dydaktycznych w języku polskim i angielskim dla studentów I i II stopnia kierunku Chemia (w ramach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego), makrokierunku Applied Biotechnology (w ramach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej), makrokierunku Zarządzania Środowiskiem (w bloku zajęć Wydziału Zarządzania Uniwersytetu Warszawskiego) oraz bloku zajęć dla uczestników Studiów Podyplomowych w zakresie Metrologii Chemicznej. Usługa *e*-stat jest wykorzystywana nie tylko w procesie kształcenia studentów specjalizujących się w chemii analitycznej. Stała się również użyteczna dla profesjonalnych analityków pracujących w laboratoriach, które posiadają już certyfikat akredytacji, starają się o akredytację lub po prostu pragną podnieść swoje kompetencje.

Wyjątkową przydatność platformy *e*-stat w codziennej praktyce laboratoryjnej potwierdza stale rosnąca liczba użytkowników w kraju. Bardzo często procedury do kontroli jakości badań wdrażane w laboratoriach starających się o akredytację lub posiadających już akredytację są oparte całkowicie na usłudze *e*-stat. Lista aktywnych użytkowników usługi *e*-stat spoza społeczności akademickiej (obejmującej wydziały wielu uczelni państwowych i prywatnych w Polsce) to laboratoria pełniące ważne funkcje społeczne i gospodarcze w kraju. Aktualnie łączna liczba użytkowników wynosi 182 (w tym ok. 80% stanowią użytkownicy instytucjonalni).

Przedsięwzięcie pod nazwą *e*-stat nie jest projektem zamkniętym. Oznacza to pojawianie się kolejnych jego elementów w postaci nowych modułów statystycznych, jak i modyfikacji już istniejących. Istotne jest to, że kierunki rozwoju tego serwisu ściśle związane są z potrzebami jego sieciowych użytkowników.

Lista aktywnych użytkowników usługi *e*-stat spoza społeczności akademickiej (stan na maj 2013)

URZĘDY PAŃSTWOWE

- Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów, Pl. Powstańców Warszawy 1, 00-950 Warszawa
    - UOKiK, Laboratorium Kontrolno-Analityczne z siedzibą w Warszawie
    - UOKiK, Laboratorium Kontrolno-Analityczne z siedzibą w Katowicach
    - UOKiK, Laboratorium Kontrolno-Analityczne z siedzibą we Wrocławiu
    - UOKiK, Laboratorium Kontrolno-Analityczne z siedzibą w Kielcach
    - UOKiK, Laboratorium Kontrolno-Analityczne z siedzibą w Łodzi
    - UOKiK, Laboratorium Kontrolno-Analityczne z siedzibą w Bydgoszczy
- Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej; Oddział w Krakowie, ul. Senatorska 15, 30-106 Kraków
- Mennica-Metale Szlachetne S.A., Laboratorium Analityczne, ul. Pereca 21, 00-958 Warszawa
- Izba Celna w Przemyślu, ul. Sielecka 9, 37-700 Przemyśl

STACJE SANITARNO-EPIDEMIOLOGICZNE

- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Legnicy, ul. Mickiewicza 24, 59-220 Legnica
- Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Warszawie, ul. Żelazna 79, 00-875 Warszawa
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Wadowicach, ul. Teatralna 2, 34-100 Wadowice
- Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Poznaniu, ul. Noskowskiego 23, 61-705 Poznań
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Białej Podlaskiej, ul. Warszawska 18, 21-500 Biała Podlaska
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Skierniewicach, ul. Piłsudskiego 33, 96-100 Skierniewice
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Suwałkach, ul. Utrata 9A, 16-400 Suwałki
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Gryficach, ul. Nowy Świat 6, 72-300 Gryfice,
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Nakle nad Notecią, ul. Mickiewicza 11, 89-100 Nakło nad Notecią
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Iławie, ul. Sienkiewicza 10, 14-200 Iława
- Wojewódzka Stacja Sanitarno - Epidemiologiczna w Łodzi, ul. Wodna 40, 90-046 Łódź
- Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Zduńskiej Woli, ul. Łaska 13, 98-220 Zduńska Wola
- Powiatowa Stacja Sanitarno Epidemiologiczna w Piotrkowie Trybunalski, al. 3-go Maja 8, 97-300 Piotrków Trybunalski
- Powiatowa Stacja Sanitarno Epidemiologiczna w Sochaczewie, ul. Traugutta 18, 96-500 Sochaczew

WODOCIĄGI I KANALIZACJA / USŁUGI KOMUNALNE

- Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Spółka z o. o., ul. Naruszewicza 18, 35-055 Rzeszów
- Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o., ul. Lipowa 76, 64-100 Leszno
- Spółka Wodna "KAPUŚCISKA", Oczyszczalnia Ścieków, ul. Toruńska 324a, 85-880 Bydgoszcz
- Przedsiębiorstwo Usług Wodnych i Sanitarnych Sp. z o.o., ul. 700-Lecia 14/2, 72-200 Nowogard
- Wodociągi Miejskie Sp. z o.o., ul. Olsztyńska 10, 14-500 Braniewo
- Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o. o., ul. Cegielniana 4, 05-825 Grodzisk Mazowiecki

- Zakład Wodociągów i Kanalizacji sp. z o. o., ul. Niepodległości 56, 57-400 Nowa Ruda
- Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Gostyniu Sp. z o.o., ul. Nad Kanią 77, 63-800 Gostyń
- Wodociągi i Kanalizacja "AKWA" Spółka z o. o., Aleja Wojska Polskiego 2, 48-300 Nysa
- "Wodociągi i Kanalizacja - Zgierz" Sp. z o. o., ul. Andrzeja Struga 45, 95-100 Zgierz
- Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Spółka z o.o. w Sokółce, ul. Targowa 15, 16-100 Sokółka
- Zakład Wodociągów i Kanalizacji - Sochaczew Sp. z o. o., ul. Rozlazłowska 7, 96-500 Sochaczew
- "Wodociągi Płockie" Sp. z o.o., ul. Harcerza Antolka Gradowskiego 11, 09-402 Płock
- Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Ciechanowie Sp. z o.o., ul. Gostkowska 81, 06-400 Ciechanów
- Przedsiębiorstwo Gospodarki Komunalnej i Mieszkaniowej w Likwidacji, ul. Piłsudskiego 111a, 36-100 Kolbuszowa
- Zakład Utylizacji Odpadów Sp. z o.o., ul. Teatralna 49, 66-400 Gorzów Wielkopolski

INSPEKTORATY OCHRONY ŚRODOWISKA

- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Warszawie, ul. Bartycka 110A, 00-716 Warszawa
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie; Delegatura w Nowym Sączu, ul. Fabryczna 11, 33-300 Nowy Sącz
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, ul. Lipowa 16, 90-743 Łódź
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu, ul. Czarna Rola 4, 61-625 Poznań

INSPEKTORATY WETERYNARYJNE

- Wojewódzki Inspektorat Weterynarii w Kielcach, ul. Ściegiennego 205, 25-116 Kielce
- Inspekcja Weterynaryjna, Wojewódzki Inspektorat Weterynarii we Wrocławiu, ul. Januszowicka 48, 50-983 Wrocław
- Inspekcja Weterynaryjna; Wojewódzki Inspektorat Weterynarii w Szczecinie, ul. Ostrawicka 2, 71-337 Szczecin

STACJE CHEMICZNO-ROLNICZE

- Krajowa Stacja Chemiczno-Rolnicza w Warszawie, Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza, ul. Żółkiewskiego 17 05-075 Warszawa

- Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza w Opolu, ul. Oleska 123, 45-233 Opole
- Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza w Bydgoszczy, ul. Powstańców Wielkopolskich 6, 85-090 Bydgoszcz

ELEKTROWNIE / ELEKTROCIEPŁOWNIE

- EDF Rybnik S.A., ul. Podmiejska 44-207 Rybnik
- TAURON Ciepło S.A., ul. Grażyńskiego 49, 40-126 Katowice
- ENEA Wytwarzanie S.A., Świerże Górne; gm. Kozienice, 26-900 Kozienice 1
- TAURON Wytwarzanie Spółka Akcyjna, ul. Lwowska 23, 40-389 Katowice
- PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S. A., ul. 1 Maja 63, 97-400 Bełchatów
- PGE GiEK S. A., ul. 1 Maja 63, 97-400 Bełchatów, PGE GiEK S. A. Oddział Elektrownia ul. Młodych Energetyków 12, 59-916 Bogatynia
- Zespół Elektrociepłowni Wrocławskich KOGENERACJA S.A., ul. Łowiecka 24, 50-220 Wrocław

GÓRNICTWO / HUTNICTWO

- Zakład Odmetanowania Kopalń ZOK Sp. z o.o. ul. Boczny 24, 44-335 Jastrzębie-Zdrój
- Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego Sp. z o. o. ul. Lędzińska 8, 43-143 Lędziny
- KGHM, Centrum Badań Jakości spółka z ograniczoną odpowiedzialnością, ul. M. Skłodowskiej-Curie 62, 59-301 Lubin
- CELSA "Huta Ostrowiec" Sp. z o. o., ul. Samsonowicza 2, 27-400 Ostrowiec Świętokrzyski
- Lubelski Węgiel "Bogdanka" S.A., Bogdanka, 21-013 Puchaczów
- Południowy Koncern Węglowy S.A., ul. Grunwaldzka 37, 43-600 Jaworzno
- Przedsiębiorstwo Górnicze "SILESIA" Sp. z o.o., ul. Górnicza 60, 43-502 Czechowice-Dziedzice

DYSTRYBUCJA PALIW / PRZEMYSŁ PALIWOWY

- Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S. A. w Warszawie, Oddział w Zielonej Górze, ul. Boh. Westerplatte 15, 65-034 Zielona Góra
- Operator Logistyczny Paliw Płynnych Sp. z o.o., ul. Wyszogrodzka 133, 09-410 Płock
- LOTOS Lab Sp. z o.o., ul. Elbląska 135, 80-718 Gdańsk

ZAKŁADY CHEMICZNE

- Laboratorium Badawcze Blachownia Sp. z o.o., ul. Szkolna 15, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

- ZAK Spółka Akcyjna, ul. Mostowa 30A, 47-220 Kędzierzyn-Koźle
- Zakłady Chemiczne "Organika-Sarzyna" S.A., ul. Chemików 1, 37-310 Nowa Sarzyna
- ICSO CHEMICAL PRODUCTION Spółka z o.o., ul. Energetyków 4, 47-225 Kędzierzyn - Koźle

PAŃSTWOWE INSTYTUTY BADAWCZE

- Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Węgorka 20, 60-318 Poznań
- Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, al. Hrabska 3 Falenty, 05-090 Raszyn
- Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych, ul. Cementowa 8, 31-983 Kraków
- Instytut Biotechnologii Surowic i Szczepionek, BIOMED SA, Al. Sosnowa 8, 30-224 Kraków
- Instytut Uprawy Nawożenia Gleboznawstwa – PIB, ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy
- Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Węgorka 20, 60-318 Poznań
- Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze
- IMGW - PIB, ul. Podleśna 61, 01-673 Warszawa
- Instytut Zootechniki, Państwowy Instytut Badawczy; Krajowe Laboratorium Pasz, ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin
- Instytut Żywności i Żywienia, ul. Powsińska 61/63, 02-903 Warszawa
- Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Oddział Technologii Mięsa i Tłuszczu, ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa
- Instytut Zootechniki; Państwowy Instytut Badawczy; Krajowe Laboratorium Pasz, ul. Żubrów 1, 71-617 Szczecin
- Instytut Ochrony Środowiska, ul. Krucza 5/11, 00-548 Warszawa
- Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań, ul. Konstancińska 11, 02-942 Warszawa

PRZEDSIĘBIORSTWA GEOLOGICZNE

- Przedsiębiorstwo Geologiczne Sp. z o.o., ul. Hauke Bosaka 3A, 25-214 Kielce
- Przedsiębiorstwo Geologiczne "POLGEOL" S.A., ul. Berezyńska 39, 03-908 Warszawa
- PETROGEO Przedsiębiorstwo Usług Laboratoryjnych i Geologicznych Sp. z o. o., ul. Łukasiewicza 11, 05-200 Wołomin

SPÓŁDZIELNIE MLECZARSKIE

- Podkarpackie Laboratorium Oceny Mleka Sp. z o.o., Trzebownisko 931, 36-001 Trzebownisko
- Okręgowa Spółdzielnia Mleczarska Garwolin, ul. Ogrodowa 17, 08-410 Wola Rębkowska

INNE LABORATORIA POMIAROWE

- LAB-CENTRUM Przedsiębiorstwo Handlowe, Fabian Kowalów, ul. Sztygarska 39, 41-608 Świętochłowice
- Firma Projektowo - Usługowo - Badawcza, Ekowizjer, Zbigniew Walaszczyk, ul. Topolowa 2, 41-600 Świętochłowice
- JARS Sp. z o.o., Łajski, ul. Kościelna 2 a, 05-119 Legionowo
- Ekoanalityka Jerzy Sternal, ul. Święciechowska 4, 64-100 Leszno
- Przedsiębiorstwo Wielobranżowe Labora s. c., ul. Bazylianówka 39, 20-144 Lublin
- Niezależne Laboratorium Badawcze "Stanlab" Sp. z o.o. ul. Bydgoska 1a, 89-100 Nakło nad Notecią
- Zakład Badań Środowiska "VIBROSON" S.C.; mgr E. Mazik, T. Wnuk, ul. Piłsudskiego 83, 42-500 Będzin
- Specjalistyczne Laboratorium Badawcze "ITA TEST" S.C., ul. Obozowa 82A paw.1, 01-434 Warszawa
- PAK Centrum Badań Jakości Sp. z o. o., ul. Przemysłowa 158, 62-510 Konin
- BOL-THERM Sp. z o. o., . Kolejowa 37, 32-332 Bukowno
- Przedsiębiorstwo Wielobranżowe Prima Sp. z o.o. ul. Gośniewska 46, 05-660 Warka
- Silliker Polska Sp. z o.o., ul. Żeromskiego 17, 01-882 Warszawa
- Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Handlowo-Usługowe "Pro-Lab" Sp. z o. o., ul. Toruńska 222, 87-800 Włocławek
- Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze Sp. z o. o. ul. Rybnicka 6, 44-335 Jastrzębie Zdrój
- Pracownia Badań Środowiska Pracy "Higiena Pracy" Marek Smoczyński, ul. Jasna 3b/7, 59-400 Jawor
- "LabAnalityka" Sp. z o.o., ul. Sienkiewicza 4, 56-120 Brzeg Dolny
- Grupa Interlis S.C., Piotr Kaczmarek, Hanna Kaczmarek, ul. Wolica 93c, 62-872 Godziesze
- Wessling Polska sp. z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków
- Laboratorium Analiz Lekarskich mgr P. Zieliński, ul. M. C. Skłodowskiej 11, 44-200 Rybnik
- 26 Wojskowy Oddział Gospodarczy, JW 4809, WOMP Modlin, ul. Juzistek 2, 05-131 Zegrze
- "Polcargo-Medyka" Sp. z o. o. 37-732 Medyka 161

- Jednostka Ratownictwa Chemicznego Sp. z o. o., ul. Kwiatkowskiego 8, 33-101 Tarnów

5. F Wystąpienia na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych (bez posterów)

I. Referaty wygłoszone na zaproszenie

	Tytuł wystąpienia	Nazwa konferencji, miejsce, rok
1	"Electrochemical Studies On Transport Properties of Polymeric Gels"	Zjazd PTChem, Gdańsk 2006
2	„*e*-stat – analiza statystyczna przez Internet"	XIV Sympozjum Klubu POLLAB „Techniki informatyczne stosowane w laboratoriach", Jurata 2008
3	„Budżet niepewności jako integralna część procesu sterowania jakością badań"	X Konferencja „Analityka w służbie hydrogeologii, geologii i ochrony środowiska", Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2009
4	„Od pomysłu do komercjalizacji, czyli efektywna współpraca uczelni z partnerami gospodarczymi"	MACULEWICZ CONSULTING, cykliczne spotkania z przedsiębiorcami, Warszawa 2013
5	Kontrola jakości badań w laboratoriach	Nowoczesne systemy i sprzęt wykorzystywane w laboratorium XXI w. pod patronatem Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Polskie Towarzystwo Medycyny Sądowej i Kryminologii, Warszawa 2013

II. Referaty wygłoszone na podstawie zgłoszenia

	Tytuł wystąpienia	Nazwa konferencji, miejsce, rok
1	„The Extreme Migrational Enhancement of Faradaic Current at Microelectrodes. Experimental and Theoretical Studies"	55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, Greece, 2004
2	„Electrochemical Studies on Efficiency of Solute Release from Thermoresponsive Gels"	Polymer gels and networks : 44th Microsymposium of P.M.M., Prague, Czech Republic, 2005
3	"Steady-State Operation of Porous Photoelectrochemical Cells Under the Conditions of Mixed Diffusional and Migrational Mass Transport. Theory"	211th Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, USA, 2007
4	„Simultaneous Determination of Probe Concentration and Diffusion Coefficient in Polymeric Hydrogels"	214th Meeting of the Electrochemical Society and 2008 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Honolulu, USA, 2008

5	„Wyznaczanie stężenia analitu w badanej próbce na podstawie liniowej zależności kalibracyjnej uwzględniającej niepewności standardowe dwóch zmiennych”	V Konferencja „Chemometria - metody i zastosowania”, Zakopane 2012

5. G Kierowanie projektami badawczymi oraz udział w takich projektach

1) **3 T09A 003 12** (grant dla „młodego badacza”, Komitet Badań Naukowych, 1997)

„Różne aspekty modelowania dyfuzji i migracji”

Kierownik

2) **3 T09A 076 17** (grant „promotorski”, Komitet Badań Naukowych, 1999)

Główny wykonawca

3) **3 T09A 087 27** (projekt badawczy własny, Komitet Badań Naukowych, 2005 - 2007)

Główny wykonawca

4) **BW-172106, BW-179202** (projekty badawcze własne, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, 2006, 2008)

„Inteligentne żele – nowe środowisko dla elektrochemii”

Kierownik

5) **N-N204 244534** (projekt badawczy własny, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego 2008 - 2010)

Wykonawca

6) **Greenmet Electrochem Project,** w ramach dofinansowania prac badawczo-rozwojowych nr **UDA-POIG.01.04.00-14-069/11** firmy GREENMET Sp. z o.o. w ramach Działania 1.4 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (2012 – 2013)

„Opracowanie i wdrożenie innowacyjnej technologii pozyskiwania czystych stopów metali”

Kierownik

6. Inne informacje

6. A Prowadzone zajęcia dydaktyczne

	Przedmiot	Forma zajęć (**kierunek**, uczelnia)
	Studia I stopnia	
1	Chemia ogólna	Proseminarium (**Chemia**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
2	Chemia nieorganiczna	Pracownia (**Inżynieria Nanostruktur**, **Energetyka i Chemia Jądrowa**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
3	Chemia analityczna w badaniu środowiska	Pracownia (**Międzywydziałowe Studia Ochrony Środowiska**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
	Studia II stopnia	
1	Environmental Statistics and Modeling (w jęz. angielskim)	Wykład i ćwiczenia komputerowe (**Zarządzanie środowiskiem**, Wydział Chemii we współpracy z Wydziałem Biologii i Zarządzania Uniwersytetu Warszawskiego)
2	Data Treatment in Biotechnology (w jęz. angielskim)	Ćwiczenia komputerowe (**Applied Biotechnology**, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej)
3	Analityka środowiska	Ćwiczenia komputerowe (**Chemia**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
4	Walidacja metod badawczych	Pracownia Specjalizacyjna (**Chemia**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
	Studia podyplomowe	
1	Sterowanie jakością pomiarów	Wykład i ćwiczenia komputerowe (**Studia podyplomowe w zakresie Metrologii Chemicznej**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
2	Walidacja i szacowanie niepewności metod analitycznych	Wykład i ćwiczenia komputerowe (**Studia podyplomowe - Zastosowania Chemii w Ochronie Środowiska**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)

3	Technologia informacyjna w chemii	Ćwiczenia komputerowe (**Studia podyplomowe dla Nauczycieli Chemii**, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)

6. B Kierowanie pracami licencjackimi, magisterskimi i dyplomowymi

- Promotor prac licencjackich: 2
- Promotor prac magisterskich: 4
- Promotor prac dyplomowych: 203 (wszystkie w ramach Studium Podyplomowego w zakresie Metrologii Chemicznej)

6. C Recenzowanie publikacji w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej

- Electroanalysis: 1 praca
- Chemia Analityczna: Chemical Analysis: 2 prace
- Journal of Physical Chemistry A: 1 praca
- Sensors and Actuators B: Chemical: 1 praca

6. D Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych

- 2000 – członek Komitetu Organizacyjnego międzynarodowej konferencji *51st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (Warszawa, 2000 r.). W ramach tej funkcji stworzyłem i administrowałem serwis www konferencji wraz z mechanizmem rejestracji uczestników i przesyłania abstraktów prac on-line, opracowałem foldery konferencyjne oraz książkę abstraktów prac naukowych w formie interaktywnego CD.

6. E Staże w zagranicznych ośrodkach naukowych lub akademickich

(okres pobytu, rodzaj pobytu, instytucja, państwo)

- 2002 – 2003: (roczny staż post doktorski): Department of Chemistry, Brooklyn College, the City University of New York (NY, USA)
- 2005 / 2006: (półroczny staż post doktorski): Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry, University of Geneva (Genewa, Szwajcaria)

6. F Nagrody uzyskane za działalność naukowo – dydaktyczną

(rok, rodzaj wyróżnienia, miejsce)

- 1999 – stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej
- 2002 – Nagroda im. Wiktora Kemuli przyznawana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne za wyróżniające się prace naukowe
- 2002 – NSF-NATO Postdoctoral Fellowship in Science and Engineering, "Volume phase transition of polymeric gels. Electroanalytical studies"
- 2007 – Stypendium Naukowe Uniwersytetu Warszawskiego za aktywność naukową i dydaktyczną

- 2008 – nagroda zespołowa przyznana przez Rektora Politechniki Radomskiej za współpracę naukową
- 2008 – nagroda indywidualna naukowa II stopnia Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego za cykl prac dotyczących modelowania transportu dyfuzyjno-migracyjnego do mikroelektrod