



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIWERSYTET WARSZAWSKI
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: (+) 48-22-822-02 11, int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 29.12.2011

**Ocena rozprawy habilitacyjnej, dorobku naukowego, osiągnięć
dydaktycznych i działalności organizacyjnej
dr Teresy Łuczak,**

Dr Teresa Łuczak ukończyła studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w roku 1988 uzyskując tytuł magistra chemii. Stopień naukowy doktora nauk chemicznych uzyskała na tej samej uczelni w roku 1995 na podstawie rozprawy pt. „Sorpcja i utlenianie dioli na elektrodzie złotej” pod kierunkiem prof. dr hab. Marii Bełtowskiej-Brzezinskiej.

Cała zawodowa działalność dr Teresy Łuczak jest związana z Wydziałem Chemii UAM. Po ukończeniu studiów przez pierwsze trzy lata była zatrudniona na etacie chemika Zakładzie Chemii Fizycznej. Następnie do końca roku 1995 pracowała w Zakładzie Chemii Fizycznej na etacie asystenta. Od 16 lat do chwili obecnej dr Teresa Łuczak jest zatrudniona w tym samym Zakładzie na etacie nauczyciela akademickiego - adiunkta. W latach 1999 – 2001 pełniła dodatkowo funkcję społecznego Kuratora Sądowego do spraw Nieletnich przy Sadzie Rejonowym w Poznaniu. Od samego początku pracy na UAM niezależnie od zajmowanego stanowiska dr Teresa Łuczak aktywnie uczestniczy pracach naukowych oraz w procesie dydaktycznym Wydziału Chemii.

Od początku pracy zawodowej zainteresowania dr Teresy Łuczak dotyczą układów i procesów elektrochemicznych badanych w aspekcie wykorzystania konwersji energii chemicznej w elektryczną w ogniwach oraz konstrukcji wraz z zastosowaniem elektrochemicznych reaktorów i sensorów. W znacznej części była to kontynuacja badań dotyczących właściwości adsorpcyjnych elektrody złotej w stosunku do nasyconych i nienasyconych związków alifatycznych takich jak diole acykliczne i cykliczne z jednoczesnym wyznaczaniem termodynamicznych parametrów badanego procesu. Na podstawie uzyskanych wyników Autorka określała relacje pomiędzy strukturą molekularną dioli, a ich reaktywnością w procesie elektrotleniania na elektrodzie złotej. Prace te były realizowane w grupie badawczej prof. Bełtowskiej – Brzezinskiej mającej osiągnięcia na skalę międzynarodową i stanowiły podstawę rozprawy magisterskiej. Należy podkreślić, że uzyskane rezultaty zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym (Electrochimica Acta i Electroanalysis).

Prace o tej tematyce były kontynuowane w ramach realizacji rozprawy doktorskiej. Dotyczyły one mechanizmu przemian elektrokatalitycznych oraz relacji pomiędzy strukturą dioli a ich reaktywnością w procesie elektrotleniania na złocie. Na podstawie uzyskanych informacji oraz zaobserwowanego efektu izotopowego z wykorzystaniem deuteru został zaproponowany mechanizm tego procesu z jednoczesnym wytypowaniem grupy dioli jako interesującego paliwa dla elektrochemicznych źródeł prądu. Tematyka ta była przez pewien

okres realizowana także po doktoracie. Badania te były rozszerzanie na inne związki z wykorzystaniem nowych technik jak np. stosowana metoda DEMS (różnicowa elektrochemiczna spektrometria masowa) pozwalająca określić „*in situ*” lotne produkty elektrotleniania lub elektroredukcji lekkich węglowodorów nienasyconych (Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Uniwersytetu w Bonn). Należy tu podkreślić współpracę z zagranicznymi ośrodkami naukowymi w Niemczech (Prof. Rudolf Holze - Chemnitz-Zwickau i Prof. Helmut Baltruschat - Bonn). Dr Łuczak uczestniczyła także w badaniach właściwości elektrochemicznych ditlenku manganu - materiału katodowego (elektroda dodatnia) w ładowalnych ogniwach litowych oraz określenia parametrów kinetycznych podczas procesów jego ładowania i rozładowania. Badania te również dotyczyły elektrolitu stosowanego w tych ogniwach i zmian jego niektórych parametrów w zależności od temperatury. Prace te były prowadzone we współpracy z grupami badawczymi profesorów B. Brzezinskiego i G. Schroedera. Dr Łuczak uczestniczyła także w pracach mających na celu wyjaśnienie struktury samoorganizujących się warstw adsorpcyjnych wykazując, że podczas adsorpcji na srebrze niektóre dwufunkcyjne siarkowo-krzemowe podandy (otwarto-łańcuchowe odpowiedniki eterów koronowych) wytwarzają wiązania srebro-siarka oraz, że związki te zaadsorbowane na powierzchni elektrody mogą tworzyć kompleksy z jonami litu i sodu. Bardzo interesujące były badania nad zjawiskiem rekonstrukcji powierzchni złotych prowadzone wspólnie z zespołem prof. Skołodę (UAM), w których aminy alifatyczne zostały wykorzystane jako sondy elektrochemiczne. W pracy tej określono i zinterpretowano zakres potencjałów, w których zrekonstruowana powierzchnia monokrystalicznej elektrody jest stabilna oraz wpływ długości łańcucha węglowego aminy na ten efekt.

Wszystkie te powyższe prace miały oprócz znaczenia poznawczego także potencjalną możliwość wykorzystania uzyskanych wyników w ogniwach oraz w elektrochemicznych sensorach. Należy tutaj podkreślić, że powyższe rezultaty zostały opublikowane w 17 pracach (10 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora) o sumarycznym IF ca 40, z których jedna jest publikacją jednoautorską.

Następnym etapem działalności naukowej dr Teresy Łuczak były badania dotyczące adsorpcji, kinetyki i mechanizmu elektrotleniania amin alifatycznych na elektrodzie złotej oraz elektrodach złotych modyfikowanych chemicznie i elektrochemicznie w roztworach o różnym pH. Zagadnienia te zostały omówione w 15 publikacjach stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej.

Dr Teresa Łuczak w dotychczasowym dorobku naukowym posiada 34 publikacje naukowe, w tym 2 prace w czasopismach spoza listy filadelfijskiej, z czego 27 zostały opublikowane po doktoracie. Chciałbym tutaj podkreślić, że Dr Teresa Łuczak w 16 artykułach, a więc w 50% wszystkich prac, jest jedyną autorką, co niewątpliwie świadczy o dojrzałości i samodzielności naukowej. Imponujący jest także sumaryczny IF prac opublikowanych po doktoracie, który wynosi ponad 52 przy IF ponad 72 dla wszystkich prac. Prace te pomimo, że ich większość z nich nie ma więcej niż 10 lat, mają już 170 cytowań (bez autocytowań). Świadczy to o bardzo dobrym ich poziomie. Dr Teresa Łuczak ma także 5 prac opublikowanych po doktoracie w recenzowanych wydawnictwach zbiorowych oraz jest autorką lub współautorką 29 komunikatów na konferencjach i sympozjach głównie krajowych. Mam tutaj niedosyt znikomego uczestnictwa kandydatki na doktora habilitowanego w międzynarodowych konferencjach. Jednakże muszę zaznaczyć, że

dr Teresa Łuczak cieszy się autorytetem w międzynarodowym środowisku naukowym o czym świadczy współpraca naukowa z zagranicznymi ośrodkami oraz ciągle zapraszanie jej do recenzowania artykułów w najlepszych czasopiśmie elektrochemicznych o międzynarodowym obiegu. Dotychczasowe prace dr Teresy Łuczak stanowią bezsprzecznie istotny wkład do stanu naszej wiedzy o procesach elektrodowych i elektrokatalizie. A znaczenia tej problematyki, chociażby z punktu widzenia praktycznych rozwiązań np. w ogniach lub elektroanalizie, nie sposób przecenić przy obecnym rozwoju tych dziedzin.

Z dostarczonych mi materiałów wynika, że dr Teresa Łuczak jest doświadczoną nauczycielką akademicką i prowadziła różnego typu zajęcia głównie z chemii fizycznej ze studentami Wydziału Chemii i Biologii UAM. Była także opiekunką merytoryczną 17 magistrantów. Dr Łuczak jest współautorką 2 skryptów dotyczących ćwiczeń laboratoryjnych z chemii fizycznej oraz autorką lub współautorką 6 ćwiczeń studenckich.

Należy też podkreślić działalność organizacyjną dr Teresy Łuczak na Uniwersytecie. Uczestniczyła w organizacji IV Środowiskowej Konferencji Naukowej Chemików w Poznaniu. Organizowała i uczestniczyła wielokrotnie w promocjach Wydziału Chemii UAM dla młodzieży szkolnej. Organizowała pobyt i opiekowała się studentami z Uniwersytetu w Charkowie podczas ich pobytu na Wydziale oraz polskimi studentami w Charkowie na Ukrainie. Dr Teresa Łuczak wielokrotnie uczestniczyła w wielu wydziałowych komisjach związanych z rekrutacją studentów oraz oceną dydaktyczną pracowników Wydziału.

Przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna doktor Teresy Łuczak pt. „Elektrochemiczne właściwości wybranych amin alifatycznych na elektrodzie złotej i modyfikowanych elektrodach złotych” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca ta dotyczy problemów związanych z elektrokatalizą i elektrosorpcją, kinetyką oraz mechanizmami procesów elektrodowych z uwzględnieniem aktywności katalitycznej metali szlachetnych w układach elektrochemicznych. Wraz z rozprawą został załączony autoreferat o przebiegu pracy badawczej, dydaktycznej i organizacyjnej, wykaz osiągnięć w pracy naukowej, kopie pozostałych prac naukowych (21 pozycji) autora nie wchodzących w skład rozprawy, spis cytowań, oraz dyplom doktorski.

Rozprawa została przedstawiona w formie oprawionych 15 oryginalnych publikacji wraz z komentarzem autorskim. W komentarzu zostały one oznakowane dużą literą H i indeksami od 1 do 15 (H1-H15). Komentarz obejmuje 72 strony i cytowaną literaturę w liczbie 118 pozycji. W komentarzu zostały omówione najważniejsze osiągnięcia zamieszczone w pracach wchodzących w zakres rozprawy habilitacyjnej. W 14 artykułach dr Łuczak jest jedyną autorką. W jedynej wieloautorskiej pracy, w której jest autorem korespondencyjnym na podstawie oświadczeń współautorów udział dr Łuczak wynosi 70%. W związku z tym, można przyjąć, że wszystkie przedstawione w rozprawie publikacje praktycznie są efektem samodzielnej inicjatywy i pracy twórczej dr Teresy Łuczak. W tej sytuacji nie można mieć żadnych wątpliwości o samodzielności naukowej dr Teresy Łuczak, natomiast sumaryczny IF tych prac wynoszący ok. 32 (ponad 2 na jedną pracę) świadczy o wysokim ich poziomie naukowym.

Uważam, że tematyka podjęta w rozprawie habilitacyjnej dr Teresy Łuczak jest nie tylko bardzo ważna i aktualna, ale ma także duże znaczenie aplikacyjne.

Tematyka prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej dotyczyła:

1. Właściwości adsorpcyjnych elektrody złotej w stosunku do szeregu homologicznego amin alifatycznych i ich pochodnych ze szczególnym uwzględnieniem energetyki tego procesu wraz z określeniem orientacji adsorbowanych cząsteczek na granicy faz elektroda/roztwór. Zagadnienia te zostały przedyskutowane głównie w pracach H1-H8. W pracach tych autorka udowodniła, że przy stałym potencjale elektrody związek między stężeniem powierzchniowym badanych amin a ich stężeniem w głębi roztworu może być opisany zarówno przez izotermę Frumkina, jak i przez izotermę Flory-Hugginsa. Wyzaczyła standardową swobodną entalpię adsorpcji (ΔG^0_{ads}), której wartość jest związana ze stałą równowagi procesu adsorpcji, wraz z innymi parametrami adsorpcji określającymi oddziaływania międzycząsteczkowe dla amin alifatycznych i amin alifatycznych z pierścieniem aromatycznym. Na podstawie uzyskanych różnic i zależności, prawidłowości oraz wartości potencjału adsorpcji względem potencjału ładunku zerowego habilitantka wyprowadziła wnioski dotyczące zmian energii oddziaływania adsorbatu z powierzchnią elektrody oraz orientacji i położenia cząsteczek na powierzchni metalu. Autorka wykazała, że na podstawie pomiarów pojemności podwójnej warstwy elektrycznej przy wartościach potencjału bliskim wartości potencjału zerowego ładunku stosując metodę tensammetryczną uzyskuje się odpowiadające rzeczywistości wartości swobodnej entalpii adsorpcji ΔG^0_{ads} .
2. Rozprawa dotyczyła także kinetyki procesu elektrotleniania amin alifatycznych i ich pochodnych na złocie w roztworze alkalicznym jako podstawy dla opracowania prostej detekcji wymienionych związków. Problemy te zostały omówione w pracach H4-H8. Badania obejmowały także określenie wpływu budowy amin na ich reaktywność. Dokonana została także korelacja równolegle przeprowadzonych pomiarów kinetycznych i adsorpcyjnych. Na podstawie uzyskanych rezultatów przy jednoczesnym uwzględnieniu wyników preparatywnej elektrolizy habilitantka zaproponowała schemat mechanizmu elektrotleniania amin z podaniem sekwencji reakcji elementarnych przy systematycznej zmianie długości łańcucha węglowego, pozycji grupy aminowej i obecności różnych podstawników w cząsteczkach badanych związków. Autorka wykazała, że etapem określającym szybkość utleniania jest heterogeniczna dehydrogenacja cząsteczek amin połączona z przeniesieniem elektronu do elektrody i utworzeniem cząsteczki wody.

W pracy H11 można też zanotować działania o charakterze aplikacyjnym o aspekcie analitycznym. Została opracowana przez dr Łuczak metoda umożliwiająca zastosowanie elektrody Au w oznaczeniach stężenia dopaminy w roztworze wodnym zawierający morfolinę bez konieczności modyfikacji powierzchni elektrody złotej. Morfolina ulega reakcji addycji z produktem utleniania dopaminy zapobiegając blokowaniu powierzchni elektrody. Autorka wykazała, że gęstość prądu utleniania dopaminy oraz utleniania i redukcji produktu addycji jest proporcjonalna do stężenia dopaminy w roztworze oraz to, że jako związek interferujący podczas oznaczania można zastosować kwas askorbinowy.

Podobny aspekt mają prace H9-H10, w których Autorka wykazała możliwość wykorzystywania modyfikowanych elektrod złotych w oznaczeniach analitycznych amin katecholowych. Uzyskane rezultaty mogą być wykorzystane do konstrukcji sensorów elektrochemicznych o podwyższonej czułości i selektywności. W pracach tych została zaproponowana metoda „*ex situ*” i „*in situ*” polegająca na osadzaniu na powierzchni elektrody złotej polimeru melaninowego. Tak zmodyfikowana elektroda złota dzięki

ujemnie naładowanemu polimerowi oddziałuje selektywnie tylko z dodatnimi jonami (ujemnie są elektrostatycznie odpychane). Wykorzystując tak zmodyfikowane elektrody złote dr Łuczak określiła kinetykę utleniania dopaminy i epinefryny, reprezentatywnych przedstawicieli amin katecholowych. Okazało się, że modyfikowane elektrody złote wykazują znacznie większą aktywność elektrokatalityczną w stosunku do amin niż elektrody niemodyfikowane. Przejawia się to obniżeniem potencjału utleniania amin oraz rozszerzeniem zakresu liniowej zależności między gęstością prądu a stężeniem amin wraz z podwyższeniem ich czułości. Elektrody złote modyfikowane polimerem melaninowym stanowią konkurencję w stosunku do znanych w literaturze, wykorzystywanych do oznaczania neuroprzekaźników.

3. W pracach H12-H15 dr Teresa Łuczak opisała opracowane przez siebie metody otrzymywania modyfikowanych elektrod złotych na bazie metalizowanych samoorganizujących się warstw z wykorzystaniem kwasów tiolowych o różnej liczbie i położeniu atomów siarki w cząsteczce [kwasy: 3-merkaptopropionowy(MPA), 3,3'-dimerkaptodipropionowy (DTDPA) oraz 3,3'-tiodipropionowy (TDPA)], warstwy cystaminy oraz warstwy ujemnie naładowanych nanocząstek złota. W pracach tych dr Łuczak wykazała, że tego typu elektrody wykazują aktywność katalityczną w procesie utleniania noradrenaliny i adrenaliny. Przejawia się to obniżeniem potencjału utleniania amin oraz zwiększeniem szybkości rozważanych procesów w porównaniu z elektrodami niemodyfikowanymi przy jednoczesnym zwiększeniu czułości detekcji amin. Największy efekt katalityczny wykazywały elektrody modyfikowane przy użyciu DTDPA (3,3'-dimerkaptodipropionowy. Dodatkowym osiągnięciem jest wyeliminowanie interferencji pochodzącej od kwasów askorbinowego i moczowego.

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna dr Teresy Łuczaka zawiera istotne elementy nowości naukowej w tematyce elektrosorpcji i elektrokatalizy. Jest pracą wartościową i ma duże znaczenie przyszłościowe. Na tego typu badania jest duże zapotrzebowanie ze względu na dynamiczny rozwój technik analitycznych związanych z biochemią, biologią i medycyną.

Załączony do publikacji komentarz stanowi pozytywny sprawdzian dojrzałości naukowej i samodzielności autorki, która wykazała się bardzo dobrą znajomością aktualnego stanu wiedzy z zakresu uprawianej dyscypliny. Część prac nie wchodzących w skład rozprawy również dotyczy głównie problematyki związanej z elektrochemią. Sama rozprawa jak i pozostałe prace nie wchodzące bezpośrednio w jej skład, świadczą o umiejętności dr Teresy Łuczak w formułowaniu i rozwiązywaniu problemów naukowych o charakterze ogólnym, znaczącym dla rozwoju uprawianej dyscypliny. Nie mam zastrzeżeń merytorycznych do rozprawy i zasadniczo zgadzam się z wnioskami i interpretacją wyników dokonanych przez habilitantkę. Oczywiście można by dyskutować nad niektórymi etapami w zaproponowanych mechanizmach elektrotleniania badanych związków, ale to na tym etapie badań nie ma sensu ponieważ Autorka wykorzystwała efektywnie wszystkie dostępne jej dane. W celu uściślenia przebiegu zaproponowanych mechanizmów należałoby mieć do dyspozycji więcej technik „*in situ*”. Proponowałbym, aby dr Łuczak rozwinęła w trakcie przyszłych swoich samodzielnych badań metodę DEMS (różnicowa elektrochemiczna spektrometria masowa), z którą to zapoznała się podczas pobytu w Niemczech. Jest to metoda o dużych możliwościach i szczególnie się nadaje do śledzenia „*in situ*” w procesach elektrotleniania substancji organicznych zaadsorbowanych na elektrodzie. Warto też pomyśleć o technikach

radioizotopowych z zastosowaniem promieniotwórczych izotopów węgla-14 i/lub trytu. Taka technika od lat 70 jest stosowana i rozwijana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Chciałbym zwrócić uwagę na szeroki wachlarz badawczych metod i technik nowoczesnych fizykochemicznych stosowanych przez dr Łuczak w czasie realizacji rozprawy. Są to nie tylko metody i techniki elektrochemiczne, ale takie jak transmisyjna i skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia SERS, metoda spektroskopii odbiciowej IR, technika ESI-MS itp.. Nie mam także uwag co do tekstu i znajdujących się w nim sformułowań językowych. Rezultaty zostały opublikowane w 15 artykułach zamieszczonych w czasopismach o międzynarodowym obiegu zajmującymi się tematyką elektrochemiczną, głównie w *Electrochimica Acta*, *Electroanalysis* oraz *Journal of Applied Electrochemistry*. Są to czasopisma, w których artykuły są recenzowane przez dwóch lub więcej niezależnych recenzentów i na skutek ostrej selekcji duża część przesłanych do publikacji prac jest nie przyjmowana do druku. Chciałbym jednak zauważyć, że wszystkie prace dr Teresy Łuczak pomimo, że były opublikowane w większości do dziesięciu lat temu mają już przeszło 170 cytowań (bez autocytowań) i to w większości przez autorów zagranicznych i częstotliwość cytacji ulega w czasie zwiększeniu tj. obliczyłem, że na koniec roku 2011 liczba ta wynosi już przeszło 180. Obliczony przeze mnie dla dr Łuczak współczynnik Hirsha wynosi 10, co jest dobrym osiągnięciem na tym etapie kariery naukowej. Wszystkie te parametry świadczą o aktualności i wadze naukowej uzyskanych rezultatów, jak i również o tym, że problematyka ta jest w głównym nurcie zainteresowań elektrochemików i analityków.

Po zapoznaniu z materiałami związanymi z przewodem habilitacyjnym dr Teresy Łuczak uważam, że rozprawa stanowi ważny wkład w chemię fizyczną, głównie w elektrochemię wraz z elektroanalizą i spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym w myśl ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Rozprawa ta oraz całkowity dorobek naukowy kandydatki uzasadniają nadanie jej stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych. Wobec tego pozwalam sobie przedłożyć Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza wniosek o dopuszczenie dr Teresy Łuczak do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.