

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska  
Wydział Mechatroniki  
Politechnika Warszawska

Warszawa, 31 sierpnia 2015 r.

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**Autor:** Libu Manjakkal

**Tytuł:** Investigation of Potentiometric and Conductimetric Metal Oxide Based pH Sensors Fabricated in Thick Film and LTCC Technology and Their Application in Wireless Monitoring Systems (Badanie potencjometrycznych i konduktometrycznych czujników pH opartych na tlenkach metali, wytwarzanych technologią grubowarstwową i LTCC oraz ich zastosowanie w bezprzewodowych systemach monitorujących)

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska jest efektem pracy wykonanej w Instytucie Technologii Elektronowej pod kierunkiem dr hab. inż. Doroty Szwagierczak jako promotora i dr Jana Kulawika jako promotora pomocniczego. Praca zrealizowana została w ramach międzynarodowego projektu SENSEIVER programu Marie Curie.

Rozprawa dotyczy opracowania nowych kompozytowych tlenkowych materiałów elektrodowych i rozwiązań konstrukcyjnych czujników pH wykonanych w technologii grubowarstwowej i LTCC oraz kompleksowej charakterystyki tych czujników. Tematyka rozprawy jest aktualna i ważna dla rozwoju bezprzewodowych czujników do monitorowania zanieczyszczenia wody, a także innych zastosowań w przemyśle spożywczym i rolnictwie.

Recenzowana rozprawa liczy wraz ze spisem literatury 139 stron. Początkowe rozdziały *Wstęp* oraz *Cel i zakres pracy* poprzedzone obejmują spisem treści, spisem

symboli oraz streszczeniem.

We *Wstępie* Autor podkreślił znaczenie pomiarów pH dla prawidłowej kontroli wielu procesów chemicznych i biologicznych, a w szczególności dla monitorowania czystości wody. Przedstawił zalety tlenków metali jako materiałów na pH-czułe warstwy i technologii grubowarstwowej jako metody nanoszenia warstw. Autor wskazał obszary jego pracy wnoszące oryginalny wkład w rozwój czujników pH.

W *Rozdziale 1* sformułowano cel i tezę pracy. Wymieniono również szczegółowe zadania badawcze zaplanowane do realizacji. W tezie pracy Autor wyraża pogląd, że „właściwy dobór składu elektrody i konstrukcji czujnika oraz dostosowanie procedury wytwarzania, przechowywania i pomiaru umożliwia otrzymanie przy użyciu technologii grubowarstwowej i LTCC, opartych na tlenkach metali  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ , czujników pH charakteryzujących się wysoką czułością, krótkim czasem odpowiedzi, długoterminową stabilnością i dobrą selektywnością”. Teza ta jest dosyć oczywista i uważam, że ze względu na technologiczny charakter pracy wystarczyłoby ograniczyć się do sformułowania celu pracy. Natomiast należy podkreślić, że zastosowanie technologii grubowarstwowej do wytwarzania tego typu czujników powoduje, że są one znacznie bardzo atrakcyjne ekonomiczne i tym chętniej znajduje zastosowanie w przemyśle.

W *Rozdziale 2* Autor przedstawił podstawowe teoretyczne modele wyjaśniające mechanizm działania czujników pH opartych na tlenkach metali oraz dokonał przeglądu literatury na temat tego typu czujników, wykazując się dobrą znajomością i swobodnym poruszaniem się w zakresie tematyki, której dotyczą badania prowadzone przez Doktoranta.

W *Rozdziale 3* opisano zastosowaną metodykę badawczą. Przedmiotem badań było 11 kompozycji grubowarstwowych opartych na tlenkach metali. Dziewięć spośród nich były to materiały o składach opracowanych przez Autora. Jak podkreśla Autor, większość tych składów została zastosowana po raz pierwszy na grubowarstwowe elektrody potencjometrycznych i konduktometrycznych czujników pH. Wytworzone czujniki poddano w sposób systematyczny badaniom obejmującym: analizę składu fazowego i struktury metodą dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii Ramana, analizę mikrostruktury i składu pierwiastkowego warstw przy użyciu

mikroskopu skaningowego i metody EDS, pomiary potencjometryczne oraz analizę metodą spektroskopii impedancyjnej. Dla wybranych składów przeprowadzono badania metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Z zastosowaniem opracowanych potencjometrycznych i konduktometrycznych czujników przeprowadzono pomiary testowych roztworów w szerokim zakresie pH (od 2 do 12). Badano długoterminową stabilność grubowarstwowych czułych na pH elektrod oraz referencyjnych elektrod, a także powtarzalność, dryft, efekt histerezy, zakłócający wpływ obecności kationów  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  w roztworze.

*Rozdziały 4, 5 i 6* to zasadnicza część pracy przedstawiająca uzyskane wyniki i ich dyskusję. Główne rozdziały zakończone są krótkimi wnioskami dobrze podsumowującymi treść rozdziału. *Rozdział 4* poświęcono badaniom grubowarstwowych czujników pH z czułymi elektrodami opartymi na dwuskładnikowych mieszaninach tlenków metali:  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$  i  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ . W *Rozdziale 5* scharakteryzowano grubowarstwowe czujniki pH z warstwami czułymi na bazie pojedynczych tlenków  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ . *Rozdział 6* opisuje wykonane na podłożach LTCC czujniki współpracujące z bezprzewodowym systemem do monitorowania pH roztworu.

Podstawowe wnioski wynikające z uzyskanych wyników sformułowano w punktach w zwięzły i przejrzysty sposób w *Rozdziale 7*. W *Rozdziale 8* w formie krótkiego opisu, zbiorczej tabeli i zbiorczego rysunku podsumowano zastosowaną metodykę badawczą, najważniejsze uzyskane wyniki i ich dyskusję. Autor w trafny sposób podkreślił również obszary badawcze pracy mające nowatorski charakter. Wskazał także kierunek dalszych prac zmierzających do udoskonalenia opracowanych czujników.

*Spis literatury* obejmuje 146 pozycji, w tym 10 publikacji, w których pierwszym autorem jest mgr Libu Manjakkal.

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, poprawnie gramatycznie i stylistycznie, z nieznaczną liczbą błędów edytorskich. Jest starannie wydana, zawiera dobrze przygotowane i czytelne rysunki i tabele.

Podsumowując, Autor rozprawy zrealizował cel pracy i rozwiązał postawiony

problem naukowy stosując w tym celu właściwie dobrane metody badawcze oraz wykazał umiejętność prawidłowego zaplanowania i przeprowadzenia badań, analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych i formułowania wniosków. Wyniki badań zostały przedstawione w logiczny i przejrzysty sposób oraz zinterpretowane w oparciu o dobrą znajomość aktualnych badań innych autorów i istniejące ogólne teorie. W szczególności, Autor wykorzystał nowoczesne metody charakteryzacji struktury i składu wytworzonych czułych warstw oraz zaproponował wyjaśnienie mechanizmu działania opracowanych czujników w oparciu o wyniki badań metodą potencjometryczną, spektroskopii impedancyjnej i XPS. Autor na podstawie uzyskanych wyników potwierdził postawioną tezę. Stosując relatywnie tanią metodę wytwarzania (przy użyciu technologii grubowarstwowej i LTCC) otrzymał czujniki pH z elektrodami opartymi na tlenkach metali, które charakteryzują się wysoką czułością, krótkim czasem odpowiedzi i dobrą stabilnością.

W mojej ocenie elementy nowości zawarte w pracy związane są zarówno z doбором materiałów i technologii wytwarzania czujników, jak i z użyciem spektroskopii impedancyjnej oraz metody XPS do uzyskania wglądu w procesy odpowiedzialne za mechanizm działania pH czułych warstw, które zachodzą na granicy faz tlenek metalu-roztwór. Za szczególnie istotne, oryginalne osiągnięcie recenzowanej pracy uważam zastosowanie technologii LTCC, która ze względu na możliwość zwiększenia stopnia miniaturyzacji i skali integracji może być bardzo przydatna przy realizacji w przyszłości bardziej złożonych systemów czujnikowych. Mocną stroną pracy jest również pomyślnie, praktyczne zastosowanie wytworzonych czujników do pomiaru pH wody rzecznej, wodociągowej i destylowanej oraz wybranych napojów oraz wykorzystanie opracowanego czujnika LTCC w bezprzewodowym systemie do monitorowania parametrów roztworu. Autor wspomina również w *Podsumowaniu* o komercyjnym zainteresowaniu ze strony dwóch europejskich firm wykorzystaniem wytworzonych przez niego czujników w przemyśle spożywczym.

Na podkreślenie zasługuje zarówno dobry poziom naukowy pracy, jak i jej potencjalny aspekt praktyczny. Uznanie budzi duża liczba publikacji (9) w czasopismach (w większości z listy JCR), będących efektem pracy, wydanych lub

przesłanych do redakcji w krótkim, trzyletnim okresie realizacji pracy w ramach międzynarodowego projektu programu Marie Curie. Tym samym wyniki pracy zostały poddane weryfikacji przez środowisko naukowe.

Słabszą stroną pracy (wzmiankowaną przez samego Autora) jest brak szerszych badań dotyczących selektywności czujników. W szczególności, korzystne byłoby określenie wpływu na wartość pH i czułość pomiaru obecności różnych interferujących anionów i kationów (oprócz badanych jonów  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), zwłaszcza tych, które występują jako zanieczyszczenia wody. Byłoby również interesujące poznanie wpływu zmian temperatury na odpowiedź czujnika. Ponadto, jakkolwiek liczne rysunki ilustrujące dane uzyskane metodą spektroskopii impedancyjnej są bez wątpienia pomocne dla wyjaśnienia mechanizmu działania czujnika, nie jest jasne, która reprezentacja (impedancja, kąt fazowy, pojemność) i jaki zakres częstotliwości są najlepszym wyborem do pomiaru pH za pomocą opracowanych czujników konduktometrycznych. Przedstawione powyżej uwagi krytyczne, będące raczej sugestią dotyczącą dalszych badań, nie obniżają mojej ogólnej pozytywnej oceny recenzowanej pracy.

W mojej opinii, rozprawa doktorska mgr Libu Manjakkal spełnia z nadmiarem wymagania stawiane w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w zakresie Sztuki z 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami) i na tej podstawie wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*M. J. Melnikowski*