

## Rozprawa doktorska

### **Badanie potencjometrycznych i konduktometrycznych czujników pH opartych na tlenkach metali, wytwarzanych technologią grubowarstwową i LTCC oraz ich zastosowanie w bezprzewodowych systemach monitorujących**

**Libu Manjakkal**

*Instytut Technologii Elektronowej*

### **STRESZCZENIE**

Pomiar pH jest bardzo ważny dla monitorowania zanieczyszczenia środowiska, a także w licznych medycznych, biologicznych, chemicznych i przemysłowych zastosowaniach. Tlenki metali są obiecującymi materiałami elektrodowymi dla tanich i niezawodnych elektrochemicznych czujników do monitorowania online pH roztworów. Celem pracy było badanie nowych grubowarstwowych czułych elektrod dla nowej generacji niskokosztowych bezprzewodowych czujników pH. Przy zastosowaniu technologii grubowarstwowej wytworzono potencjometryczne i konduktometryczne czujniki pH oparte na tlenkowych kompozycjach: RuO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> i RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-szkło. Dla potencjometrycznych czujników opracowano referencyjną elektrodę nanoszoną metodą sitodruku na podłoże z tlenku glinu. Opracowano również tani zminiaturyzowany potencjometryczny czujnik pH przy wykorzystaniu technologii LTCC (low temperature cofired ceramics) i z powodzeniem zastosowano wytworzony czujnik w bezprzewodowym systemie do monitorowania parametrów roztworu. Badano strukturę krystaliczną, skład fazowy i pierwiastkowy oraz mikrostrukturę otrzymanych warstw przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii Ramana, optycznej i skaningowej mikroskopii, spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (XPS). Mechanizm działania czujnika analizowano przy użyciu metod XPS, potencjometrycznej i spektroskopii impedancyjnej. Potencjometryczną charakterystykę przeprowadzono w szerokim zakresie pH 2-12 dla różnych warunków przechowywania i przebiegu zmian pH. Badania metodą spektroskopii impedancyjnej wykonano w szerokim zakresie częstotliwości 10<sup>-2</sup>-10<sup>6</sup> Hz. Opracowane czujniki wykazują następujące zalety: (a) niski koszt i łatwość wytwarzania, (b) doskonała czułość zbliżona do teoretycznej wartość określonej zależnością Nernsta (dla materiałów elektrodowych bogatych w RuO<sub>2</sub>) w szerokim zakresie pH, (c) szybka odpowiedź, (d) powtarzalność wyników, (e) długi czas życia, (f) niewielka histereza i dryft, (g) niska czułość krzyżowa na obecność zakłócających jonów Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>. Stwierdzono, że przewodność, pojemność i impedancja konduktometrycznych czujników pH z palczastymi elektrodami jest wyraźnie zależna od pH w zakresie niskich częstotliwości. Analiza impedancyjna wykazała, że zjawiska związane z adsorpcją i dyfuzją jonów oraz transferem ładunku występujące na granicy tlenek metalu-roztwór są odpowiedzialne za mechanizm działania opracowanych czujników pH wykonanych technologią grubowarstwową i LTCC. Potwierdzono przydatność wytworzonych czujników do pomiaru pH wody rzecznej, wodociągowej i dejonizowanej oraz wybranych napojów.