OPONENTSKÝ POSUDEK DOKTORSKÉ DISERTACE

Autor : Ing. Petr Kuberský, Západočeská univerzita, FEL v Plzni
Název : Elektrochemický senzor NO_2 s polymerním elektrolytem na bázi iontových kapalin
Oponent: Prof. Ing. Lubomír Hudec, DrSc. - emeritní profesor VŠCHT v Praze
Studijní obor: Elektronika

Ing. Kuberský předložil zajímavou disertaci, obsahující vcelku vhodných 88 číslovaných stran textu a šest příloh se všemi dalšími požadovanými náležitostmi. Motivace této práce se týká výzkumu shora uvedeného typu senzoru s čidlem založeným na organických materiálech *Téma je velmi aktuální a bylo i vhodně prezentováno.*

Práce vychází z důkladné rešerše, citováno je 78 literárních pramenů (str.81 až 86), které v prvních pěti pasážích (do str.41) dokládají současný stav problematiky a jsou opřeny o 53 publikací, zbytek citací prostupuje další partie a slouží zpravidla jako doklad k porovnání výsledků. Autor rozebírá současný stav zkoumání, základní parametry senzorů, principy detekce plynů, základní vlastnosti ampérometrických senzorů plynů a vlastnosti iontových kapalin, které následně používá pro vlastní záměry, experimenty a aplikace. Jde o užitečný přehled. Následuje jádro práce, kap.6 a 7 (str.42 až 80), tedy měření, optimalizace, návrh elektrochemického senzoru, výsledky a další optimalizace, odborné hodnocení a závěr.

Cíle práce (str.16) jsou celkem čtyři a, jak sám autor konstatuje, jen druhý a třetí jsou disertabilní, a to určení vlivu geometrie pracovní elektrody na parametry odezvy senzoru a studium vlivu pseudoreferenčních elektrod na stabilitu odezvy. Další dva se týkají charakterizace vlastností iontových kapalin a možnosti zpracování vybraných materiálů tiskovými technikami nanášení.

Použité metody zpracování odpovídají uvedeným cílům a charakteru výzkumu.

Věcně : Výsledky disertace autor shrnuje v závěru na str.79,80. S jejich výčtem lze souhlasit – čtenář by uvítal vyjádření stručnější a výraznější. Mají však přínos pro obor a praxi. Výzkumná a vývojová činnost představuje zřejmé zaujetí disertanta pro práci v oboru i velkou časovou náročnost experimentů. Dovést návrh senzorů do realizace, natož do výroby je nesmírně náročné a záslužné. O těchto skutečnostech svědčí závěrečné přílohy a šest příspěvků ve sborníku a jedna v impaktovaném časopisu – viz str.87. Škoda, že se ty mimo impaktovaný příspěvek podle dnešních kriterií obecně nepočítají. Jsou velmi kvalitní. Ve výčtu je i sedm dalších prací s volnější vazbou na obor.

Vědecký přínos není v práci v potřebné míře rozebírán. Uchazeč nekomentuje žádné skutečnosti, které by dokládaly další originality vyjma té, která byla zveřejněna a podrobena kritice v „impaktu" Sens. & Actuators se závěry pro měřicí elektrody, které ovlivňují proudovou odezvu senzoru, a s využitím šumu pro hodnocení senzorových charakteristik.

Formálně jde o dílo vcelku na požadované úrovni, psané velmi dobrou češtinou, avšak poznamenané některými formálními nedostatky. Je ovšem zpracované velmi pěkně graficky.

Formální připomínky :

1. Seznam publikací není sepsán podle normy.
2. Seznam symbolů. Veličiny nejsou opatřeny fyzikálními rozměry.
3. Za všemi rovnicemi chybí interpunkce.
4. Některé obrázky mají český popis bez diakritických znamének.
5. Str.25 nahoře ...ionty výše uvedeného kovu ... žádný kov není uveden.
6. Str.26, obr.10 je málo názorný. Potřebuje výstižnější komentář.
7. Str.35 dole: Nepříjemná hrubka.
8. Str.39,40: Z které publikace byly převzaty obrázky 19, 20, 21.
9. Str. 53, obr.37, 38: Chybí rozměry senzorů.
10. Str.55, 56, obr.40, 41: Nesouhlasí měřítko senzorů 2. generace.

Dotazy k práci :

1. Str.16: Cíle práce jsou dost zdlouhavě a nezřetelně formulovány.
2. Str.42, tab.1: Chybí výrobce iontových kapalin. Užitečný by byl i údaj o jejich čistotě.
3. Str.43: Specifikujte svůj podíl na uvedených experimentech a měřeních, je-li jaký.
4. Str.66: Způsob měření závislosti proudů na vlhkosti – měřicí aparatura (příloha C) obsahuje jako zdroj syntetický vzduch, který je určitě suchý.
5. Str.79: Výsledky uvedené v závěru nekorespondují v detailech s cíli na str. 16. Čtvrtý cíl není dokonce zmíněn explicite.
6. Sdělte svůj věcný podíl na společných publikacích na str.87.
7. Postrádám: Podrobnější popis depozice gelů na keramický substrát včetně celé přípravy senzorů, depozice Pt včetně její tloušťky, popis techniky „doktor blade."
8. Z čeho plyne závěr, že kapaliny 1, 4, 5, 6 nejsou vhodné pro přípravu polymerního elektrolytu a proč je vhodný vybraný elektrolyt.
9. Není zmíněna optimalizace tvaru a rozměrů elektrod a celého senzoru 1. i 2. generace. Jejich topologie snad vyšla z jistého návrhu či simulace činnosti – vysvětlit.
10. Co vy sám počítáte k originálním (vědeckým) přínosům práce.

1.

Z á v ě r :

Doktorská disertace Ing. Petra Kuberského splnila avizované cíle, má požadovanou věcnou úroveň po všech hodnocených stránkách, přinesla některé nové poznatky a je doplněna i shora zmíněnou publikační činností. Uvedené nedostatky nesnižují věcnou hodnotu práce. Autor má hluboké znalosti svého i dalších oborů a je schopen samostatně vědecky pracovat. Prohlašuji, že disertace splňuje požadavky zákona č.111/1998 Sb., §47, odst.4 o vysokých školách a d o p o r u č u j i j i k obhajobě.

V Praze 2014-05-27.

Západočeská univerzita v Plzni
Doručeno: 23.05.2014
ZCU 015511/2014
listy:5 přílohy
druh.
zcupesd5e85b

Posudek disertační práce

Předkladatel disertační práce: Ing. Petr Kuberský
Název disertační práce:

Elektrochemický senzor NO_2 s polymerním elektrolytem na bázi iontových kapalin

Studijní obor: Elektronika
Školitel: doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
Oponent: prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.

Předložená disertační práce sestává z 88 stran textu. Zabývá se velice aktuální problematikou z oblasti senzorů plynů a par založených na organických materiálech, speciálně plynu NO_2. Cílem práce bylo navrhnout a zkonstruovat senzor s polymerním elektrolytem a experimentálně ověřit jeho elektrochemickou citlivost při NO_2 expozici. V úvodní části práce (11 stran) jsou popsány obecné vlastnosti senzorů a diskutovány principy detekce plynů. Vzhledem k tomu, že NO_2 je silný akceptor, tvoří se v řadě případů komplexy s přenosem náboje s aktivní detekční vrstvou, což vede k nevratným chemickým změnám a v důsledku toho k dlouhodobé nestabilitě detekovaného signálu. Toho si byl autor vědom na základě literárních údajů, a proto se zaměřil na elektrochemický typ senzoru, kde redox reakce byla zcela reversibilní. Princip a vlastnosti elektrochemických senzorů uvádí autor v kapitolách 3.5.3 a 4. Z hlediska aplikačního, zvláště v případě kdy se předpokládalo, že senzory budou vyráběny technikou tisku, bylo nutné použít pevný elektrolyt. Vzhledem k tomu, že tyto elektrolyty mají poměrně malou elektrickou vodivost, což limituje velikost elektrochemické odezvy, se Ing. Kuberský správně rozhodl použít polymerní elektrolyt s iontovou kapalinou. Vzhledem k tomu, že se iontové kapaliny nyní začínají uplatňovat v celé řadě technických aplikací, můžeme zařadit aktivity uvedené v této disertaci k výzkumným prioritám v oblasti materiálového výzkumu. Charakterizace a vlastnosti iontových kapalin jsou uvedeny v kapitole 5 (8 stran) a v příloze A – cyklické voltamogramy a TGA a DSC analýza (5 stran). Tato část práce je zpracována velice pečlivě. Musíme poznamenat, že jde čistě o chemická a elektrochemická data a autor disertace (specializace elektronika) musel vynaložit nemalé úsilí při zvládnutí tohoto oboru.

Kapitola 6 - Experimentální část – shrnuje výsledky experimentální práce autora. Detailně je popsáno složení polymerního elektrolytu a morfologie senzorových vrstev, je diskutován efekt teploty na depozici elektrolytu a presentován návrh měřícího obvodu a elektrodového systému. Byl také zkonstruován experimentální NO_2 senzor, na kterém byla provedena kinetická analýza a řada dalších měření. Pokud jde o vlastní senzor, autor uvádí tři vývojové typy. Pro každý typ byla navržena speciální topologie elektrod. Topologie třetího typu byla navržena tak, aby senzor byl při výrobě plně tisknutelný. U každého typu senzoru byl studován vliv plochy a tloušťky pracovní elektrody a vliv předpětí na elektrochemickou odezvu. Senzory druhé generace (lišící se od senzorů prvé generace změněnou morfologií polymerního elektrolytu) vykazovaly vysokou stabilitu detekovaného elektrického signálu, výbornou reprodukovatelnost elektrické odezvy, dostatečnou citlivost a lineární závislost elektrochemické odezvy na koncentraci NO_2 až do 5 ppm. Parametry druhého a třetího typu senzorů autor uvádí v katalogových listech Tesly Blatná, která se zajímá o jejich výrobu. Musím zde vyzvednout snahu Ing. Kuberského o analýzu proudových šumových charakteristik. Závislost proudu na koncentraci plynu sleduje Langmuirovu izotermu a tudíž

při rovnovážných podmínkách (saturační oblast) musí být ve spektrální hustotě proudového šumu obsažena informace o sorpčně-desorpčním procesu. Průměrná doba sorpce NO_2 molekul byla určena jako 2,3 s. I když se tato doba jeví jako dlouhá, molekulární parametry NO_2 molekuly, zejména velká elektronová afinita, tuto skutečnost nevylučují.

Disertační práce je sepsána jasným a přehledným způsobem. Odborná úroveň práce je velmi dobrá, téma je aktuální a z inženýrského hlediska zajímavé. I když jde o problematiku novou a z hlediska materiálů perspektivní v oblasti molekulární elektroniky, zhostil se Ing. Kuberský tématu velmi dobře. Jeho orientace v řešené problematice je velice dobrá o čemž svědčí 78 zmíněných citací. Analýza a interpretace dosažených výsledků a formulace závěrů disertace jsou presentovány bez zjevných chyb. Logická struktura práce je na velmi dobré úrovni. Vzhledem k tomu, že disertační práce byla vypracována na pracovišti technického typu, předpokládá se určitá využitelnost výsledků v praxi. V tomto směru předčila práce očekávání – výsledky umožnily nejen zkonstruovat plně funkční prototyp senzorového elementu, ale podařilo se také vyrobit měřící jednotku v rozměrové limitě senzorových detektorů, což byl nesnadný úkol. Získané výsledky prokazují, že cíle stanovené v disertační práci byly splněny.

Aktivity Ing. Kuberského v oblasti senzorů a senzorové techniky můžeme najít v 6 statích (publikace a konferenční příspěvky). V této souvislosti bych rád zmínil také řadu jiných odborných aktivit, které jsou shrnuty v sedmi konferenčních příspěvcích.

K práci mám několik dotazů a připomínek, které ovšem nikterak nesnižují její celkovou úroveň:

1. Vysvětlete detailně princip a funkci elektrochemického senzoru.
2. Graf 17 a rovnice (10) a (11): V Arrheniově diagramu vystupuje absolutní teplota (v K^{-1} ne v C^{-1}). Jaký tvar bude mít graf 17b po korekci?
3. Na str. 50 se uvádí, že N-methyl pyrrolidon zvyšuje výslednou vodivost elektrolytu. Jaký je mechanismus tohoto procesu?
4. Jak ovlivňuje teplota při depozici složení elektrolytu?

Závěr:
Předložená práce rozsahem i obsahem splňuje všechny požadavky kladené na doktorskou disertaci a doporučuji ji k obhajobě (dle zákona č. 111/1998 Sb. § 47). Po úspěšné obhajobě doporučuji udělit Ing. Petrovi Kuberskému titul Ph.D.

V Praze, dne 16. května 2014.

Prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.
oponent

Posudek oponenta disertační práce

Název: **Elektrochemický senzor NO_2 s polymerním elektrolytem na bázi iontových kapalin**

Autor: **Ing. Petr Kuberský**

Práce obsahuje 88 textových stran, 12 stran příloh, 91 obrázků, 3 tabulky. Seznam literatury má 78 položek. Seznam všech publikací autora má 14 položek, k tématu práce se jich vztahuje 13

Téma předložené disertační práce úzce souvisí s problematikou dlouhodobě sledovanou na mateřské katedře disertanta. Téma navazuje na autorovu písemnou práci ke státní doktorské zkoušce. Je součástí množiny prací sledujících obdobné cíle. Vazba na současné trendy v elektronice - tištěnou elektroniku a chytré textilie - je zřejmá. O významu pro obor nelze pochybovat.

Po úvodu, ve kterém uvádí základní tři cíle disertační práce, následuje přehled možných řešení senzorů respektující současné trendy ve výběru materiálů. Podrobněji charakterizuje iontové kapaliny, které využívá ke konstrukci senzorů. V navazující experimentální části řeší technologické otázky vytváření jednotlivých funkčních částí senzoru. Výsledkem je návrh, realizace a ověření vlastností senzoru ve třech vývojových variantách.

Prezentovaný postup řešení dílčích etap logicky na sebe navazujících podpořený experimentálním ověřením vedl až k návrhu senzorů v provedení vhodném pro průmyslové využití. Tím bylo dovršeno splnění všech stanovených cílů.

Za významný nový přínos považuji kompozici optimalizovaného polymerního elektrolytu pro senzor NO_2 a jeho konstrukci a technologii. Možnost realizace tiskovými metodami lze označit za splněný i když nedefinovaný čtvrtý cíl práce.

Předložená práce je sestavena systematicky a přehledně, kapitoly na sebe logicky navazují. Po stránce grafické je na velmi dobré úrovni. Nemohu ale přejít některé prohřešky, které by v práci na takové úrovni být nemusely. Některé dále uvádím:

– Již mnoho let je v názvosloví fyzikálních veličin ustaven název *tíhová síla, tíha* pro starou *váhu*, jednotkou *energie* je J (Joule) a ne stará *kalorie* (cal).

– Není zřejmé, proč v grafech s vynášenou poměrnou hodnotou v % , která nemůže z principu přesáhnou hodnotu 100, je číslována osa až do 120.

– Je nějaký (jaký?) rozdíl mezi pseudoreferenční a kvazireferenční elektrodou (pseudo- kontra kvazi-)?

– Nevhodná je formulace na str. 54, 1. řádek "Toto zapojení pracuje **až do** napětí 1,8 V, kdy přestávají ...", přičemž se jedná o **pokles** napětí **pod** uvedenou mez.

– Jaký je důvod pro tisk označení veličin v textu "tučně" i když nejde o vyznačení veličiny vektorové?

Publikační aktivita disertanta je na velmi dobré úrovni, včetně spoluautorství na článku v impaktovaném časopise.

Disertační práce pana Ing. Petra Kuberského na téma *Elektrochemický senzor NO2 s polymerním elektrolytem na bázi iontových kapalin* splňuje podmínky dle zákona č. 111/1998 Sb., § 47 a **doporučuji** ji k obhajobě.

V Praze dne 1. června 2014

doc. Ing. Jan Urbánek, CSc.