

Oponentský posudek

na diplomovou práci **Michala Dudky:**

”Tepelná transformace FeCO_3 “

Předložená diplomová práce Michala Dudky se zabývá detailním studiem rozkladu sideritu FeCO_3 a posouzení magnetických vlastností jak výchozího přírodního sideritu z lokality Ivigtut (Grónsko), tak i produktů jeho vysokoteplotní transformace. DP navazuje na výsledky studia rozkladu šťavelanu železnatého, kde siderit vzniká jako jeden z meziproduktů, a svým způsobem vytváří podklad pro další návazné studie, neboť jsou v této práci prezentované stěžejní charakteristiky ať už samotného sideritu (zejména magnetické vlastnosti), tak i mechanismus jeho dekompozice. Žádnou z těchto vlastností nelze jednoznačně pochopit v případě, kdy je siderit přítomen ve směsi s dalšími fázemi během dekompozice/transformace šťavelanu železnatého. Řešené téma úkolu je tedy velmi důležité.

Diplomová práce obsahuje 52 stran textu (včetně titulní strany) s 35 obrázky (diagramy, spektra, snímky z elektronového mikroskopu) vloženými v textu a 1 tabulkou. Diplomová práce má přehlednou stavbu textu (text je rozdělen fakticky do 7 kapitol), posloupnost řazení kapitol a experimentů je naprosto logická a obsah jednotlivých kapitol je víceméně vyvážený. Použité metody jsou správně zvolené a pečlivě provedené.

Po odborné stránce má text dobrou úroveň. V samotném textu DP však lze najít překlepy, neobratná vyjádření nebo i některé odborné nepřesnosti, které působí na čtenáře rušivě. Posuzovaná diplomová práce přináší řadu nových poznatků k problematice teplotního rozkladu sideritu FeCO_3 a jeho magnetickým vlastnostem. Rozsah textu k vlastní experimentální části a zejména diskuse výsledků je, bohužel, velmi stručná. Interpretace výsledků má však obecnější platnost. V diplomové práci postrádám diskusi, v níž by posluchač porovnal dosažené výsledky s literaturou (ve výsledkové části, obsahující dílčí diskuse, je minimum odkazů na literaturu). Dále by bylo vhodné nastínit možné využití dosažených výsledků, zejména při přípravě FeCo feritů tak, jak je uvedeno v „Motivaci“ práce. Nicméně výsledky experimentů jsou velmi zajímavé a bylo by vhodné na ně navázat.

K předložené práci mám několik připomínek, a to formálního i věcného charakteru. Formálního charakteru jsou především drobné nedostatky ve zpracování, jimž se zákonitě nevyhne žádný začínající autor vědeckých publikací, nebo mohou také být věci osobního názoru:

- Interpretace výsledného nulamocného železa jako „zrna o rozměrech 3-4 mm a nanočástice s rozměrem 100 nm nacházejících se na povrchu zrn“ (v abstraktu, ve výsledcích a závěrech) je zavádějící a možná ne úplně správná.
- Odkazy na literaturu, pokud jsou číslované, tak se musí v textu objevovat chronologicky, stejně tak i v případě odkazování na obrázky (např. str. 36).
- V kapitole 4 - Experimentální techniky je velké množství odborných nepřesností (např. „Izomerní posun je důsledkem nenulové elektronové hustoty v objemu jádra“ - str.14; izomerní posun „bývá vztažen ke známému zdroji“ - str. 14; „stačí pro získání kompletního difrakčního záznamu vzorek měřit v rozsahu úhlů 0-90“ - str. 16) a nevhodných termínů (např. „mössbauerovský izotop“ - str. 13; „Braggovo-Bretanovo uspořádání“ - str. 16; „difrakce proběhne na všech krystalických rovinách“ - str. 16; „série difrakčních píků“ - str. 17; „v různých chemických atmosférách“ - str. 17) a zejména zcela chybí odkazy na literaturu!!!
- Pokud se u magnetických vlastností hovoří o „poli“, pak je vhodné vždy specifikovat, že se jedná o „magnetické“ pole (i dále v textu a v popiscích obrázků).
- V kapitole 5 - Experimenty je opět velké množství nepřesností (zejména v popisu vyhodnocování difrakčních záznamů - str. 19 - vyznačeno v textu), nevhodných termínů a formulací („grónský siderit“ - str. 19; „Píčka byla umístěna na posunu provádějícím korekce na teplotní roztažnost držáku“ - str. 19; „Teplota během měření na jednom teplotním schodu byla měřena v několika časových okamžicích v průběhu skenování a její hodnota se nacházela v intervalu ± 2 °C od průměrné.“ - str. 19; „Oba vzorky byly z pece po měření vytaženy a předány k dalším experimentům“ - str. 20). Dále mi chybí údaj o zdroji studovaného vzorku (přesná lokalita, katalogové číslo vzorku a údaj o sbírce, ze které byl vzorek získán) a o metodice skenovací elektronové mikroskopie využívané v předložené práci.
- Na jakou teplotu byl ochlazen vzorek při měření nízkoteplotních mössbauerových spekter? (str. 20).
- V kapitole 6 - Vyhodnocení (samotný název kapitoly je volen nevhodně) je opět velké množství nepřesností (Mössbauerovo spektrum „fitováno dvěma křivkami“ -

str. 22) a nevhodných formulací (např. z kontextu není zcela jasné, co vlastně „dokresluje“ hodnota remanentní magnetizace - str. 23; „koleno se dvěma přechody“ - str. 26; záznam sideritu „kazí jen dva malé píky“ - str. 32; a mnoho dalších formulací vyznačených v textu).

- Bylo by vhodné uvést přepočet identifikovaného sextetu na zastoupení hematitu ve vzorku sideritu v hmotnostních %.
- Jaké je hyperjemné magnetické pole sextetu pozorovaného ve spektru výchozího sideritu (str. 22) ?
- U sextetové komponenty mössbauerova spektra je vhodné uvádět poměry všech spektrálních čar (např. 3:2:1:1:2:3) a nikoliv pouze části (3:2:1) - str. 28.
- U RTG difrakce hovoříme o „difrakčním záznamu“ a nikoliv o „spektru“ (vícekrát v textu). U hodnot úhlů je potřeba vždy uvádět ke ° i upřesnění „2Theta“.
- „Magnetické uspořádání již patrné není...“ - i v případě paramagnetické látky hovoříme o „uspořádání“ (str. 24).
- V obrázku 7 by bylo vhodné graficky vyznačit „hrb“ diskutovaný v textu.
- Diskusi o BCC struktuře nulamocného železa (str. 42) by bylo vhodné dát do souvislosti s výsledky z RTG práškové difrakce, kde je uspořádání struktury jednoznačně určitelné.
- „Důvod přítomnosti magnetitu při XRD měření není jednoznačný.“ (str. 48) - je tím myšlena „nepřítomnost“ magnetitu při vysokoteplotním měření?
- Samostatnou záležitostí jsou obrázky - zde jsou jedním ze základních nedostatků popisky os - velmi často chybí buďto označení veličin a jsou uvedeny pouze jednotky, nebo je tomu naopak (viz vyznačení ve vlastní DP); někde popisky os chybí úplně (obr. 13). Nevhodné je také překrývání číselných hodnot na osách s vynesnými hodnotami/křivkami, s okrajem grafů či se samotnými osami. Mnohdy je také nevhodně zvolená velikost použitého fontu. Nejednotnost panuje v používání velkých a malých písmen v popiscích obrázků (např. obr. 34, 35) V popiscích u obrázků 16-19 a 21-25 by bylo vhodné upozornit na logaritmickou škálu osy y.
- V seznamu literatury na konci DP chybí odkazy 10, 21 a 23. Neúplné jsou odkazy na webové stránky (odkaz [1]).

Otázky do diskuze:

- Jak byla určena „velikost zrn“ výchozího sideritu (str. 19)? Uváděný rozsah 10-100 μm není v souladu s obrázkem 28, proč?
- pokud RTG difrakční záznam odpovídá wüstitu se stechiometrií $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, $\text{Fe}_{0.88}\text{O}$ či $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ v PDF databázi, lze toto usuzovat i o wüstitu ve studovaném vzorku?
- V RTG záznamech na obr. 17 a 22 jsou neinterpretované difrakce - lze určit, o jakou fázi jedná? Jaké je zastoupení wüstitu v difrakčním záznamu na obr. 18?
- „Dočasná přítomnost wüstitu“ při vysokoteplotním rozkladu sideritu ve vodíkové atmosféře bude patrně řízena kinetikou reakcí - může při pomalejším nárůstu teploty vznikat více FeO ?
- Jaká je mez detekce („hrana detekovatelnosti“ - str. 36) fází v RTG difrakčním záznamu?
- Čím by mohl být vysvětlen nárůst koncentrace wüstitu okolo teplot 540-560 $^{\circ}\text{C}$ v obrázku 20 ?
- Jak je možné, že kovové železo přítomné ve vzorku transformovaného sideritu neoxidovalo? (str. 42).
- Interpretace snímků ze skenovací elektronové mikroskopie (obr. 28 a 29, a text na str. 43 a 50) není zcela přesný - nejedná se spíše o objekty tvořené nanočásticemi kovového železa v původní velikosti a tvaru jako výchozí práškový siderit (tzv. pseudomorfózy)? Směs 3-4 μm velkých krystalků a nanočástic by se patrně projevil ve tvaru difrakčních píků.

Posuzovanou diplomovou práci Michala Dudky doporučuji přijmout k obhajobě a hodnotím ji známkou „VELMI DOBŘE“.

V Olomouci dne 30. 5. 2011

Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Další připomínky k diplomové práci (většina míst je vyznačena tužkou přímo v textu):

- datum zadání DP je pouhé 4 měsíce před odevzdáním DP ???
- v abstraktu se objevují zkratky, které jsou vysvětleny až dále v textu
- v seznamu zkratek není doslovné vysvětlení zkratek, resp. u zkratky vytvořené z anglického termínu je uvedena pouze česká verze (např. XRD - rentgenová prášková difrakce)
- v textu nejsou mnohdy dolní indexy u sloučenin (např. strana 7)
- osový kříž (str. 7) – lépe „osní“
- str. 7 konec 1. odstavce – o jakou anizotropii se jedná ?
- Obr. 1 – chybí vyznačení a popis os základní buňky
- názvy minerálů jsou s malým počátečním písmenem (str. 8)
- valenční stav uvádět jako X^{2+} , nebo jako X^{II} , nikoliv X^{II+} nebo $XII+$ (str. 8, 10, 14)
- u méně běžných minerálů/fází by bylo vhodné uvádět jejich vzorce (str. 9)
- str. 9 – bakterie vytvářejí magnetit zejména pro orientaci v magnetickém poli Země
- V jakémkoliv textu je vždy vhodné konkretizovat, o čem přesně píšeme – např.: „Finálním produktem tepelného rozkladu SIDERITU je opět magnetit.“ (str. 10, ale podobně vícekrát v textu, zejména v názvech kapitol)
- str. 10 – tvrzení nepodložené odkazem na literaturu
- str. 10 – není vysvětlení zkratky EGA
- str. 10 – „produktem je jen Fe_2O_3 “ – o jakou formu oxidu se jedná ? (obdobně i v tab. 1)
- Správně je „Néelova teplota“, nikoliv „Neélova“ (několikrát v textu)
- v textu se objevují zkratky veličin, které nejsou vysvětleny (např. str. 12 - $M(H)$)
- str. 12 - lépe hovořit o antiferomagnetickém uspořádání, než o „fázi“
- str. 14 - nestandardní zápisy elektronových konfigurací (např. „ $3d^5$ “ místo „ $3(d)5$ “)
- str. 17 - „Jedním z příkladů in-situ měření je sledování změn fázového složení pomocí XRD během teplotního rozkladu“ - teplotní rozklad čeho?
- V popisku obr. 29 má být 100 nm místo 1 μm
- nejednotný formát citací v seznamu literatury