

Posudok na dizertačnú prácu:

„Eminent Role of Electron Paramagnetic Resonance for the Analysis of Spin Systems in Modern Low-Dimensional Materials“

Dizertant: Mgr. Zdeněk Baďura

Školiteľ: doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.

Dizertačná práca Mgr. Baďuru sa zaoberá zaujímavou problematikou EPR štúdia nízkorozmerných materiálov. Dizertačná práca je napísaná v rozsahu 118 strán, prílohu práce tvoria štyri vybrané publikácie autora.

Práca má klasické členenie. V rámci koncízneho úvodu autor diskutuje význam nových materiálov pre získavanie zelenej energie, resp. vývoj a štúdium vlastností nových materiálov pre nové elektronické zariadenia, experimentálne techniky (Mössbauerova spektroskopia a EPR spektroskopia) a dva druhy študovaných systémov, (i) TiO_2 a nanomateriály dopované TiO_2 pre fotokatalytické štiepenie vody a (ii) deriváty grafénu s potenciálnymi aplikáciami v spintrike ako spinové prepínače.

Nasleduje teoretická časť, v rámci ktorej dizertant pojednáva o základných princípoch CW-EPR spektroskopie. Diskutuje pojmy ako sú elektromagnetické žiarenie, typy EPR spektrometrov, jednotlivé EPR pásma, mikrovlnný systém, blokovú schému spektrometra, rezonátor, detekčný systém. Diskutované sú najdôležitejšie príspevky spinového Hamiltoniánu, ako sú Zeemanov term a term hyperjemnej interakcie.

V druhej kapitole autor diskutuje získané výsledky v rámci obidvoch študovaných oblastí, (i) katalýzy a uchovávaní energie a (ii) magnetických vlastností derivátov grafénu s potenciálnymi aplikáciami v spintrike.

Medzi významné výsledky Mgr. Baďuru možno zaradiť publikáciu (ChemSusChem) svetlom indukovanú migráciu spinových defektov v nanosystémoch oxidu titaničitého. V tejto práci bola študovaná svetlom indukovaná CW-EPR spektroskopiou fotokatalytická aktivita tvorby vodíka z vody termicky redukovaného TiO_2 a anatasu. Výsledky štúdia ukázali, že katalytický proces je determinovaný fotogenerovanými redoxnými miestami. Pri najvýkonnejšom systéme došlo k tvorbe rôznych typov Ti^{3+} miest včítane intersticiálnych Ti^{3+} a ionizovaných elektrónov zachytených na kyslíkových vakanciách. Rýchla rovnováha medzi Ti^{3+} a Ti^{4+} zohráva dôležitú úlohu v procese tvorby vodíka.

V ďalšej práci (Electrochem. Commun.), uvedenej v dizertácii bol prezentovaný samsoporiadaný fotokatalytický systém, ktorý vzniká ožiarením nanočastíc šedého titánu v suspenzii vodného roztoku Ni^{2+} . Suspenzia ožiarená UV žiarením produkuje vodík z vody. EPR spektroskopia potvrdila, že aktivácia je spôsobená svetlom indukovanou tvorbou

defektných štruktúr $\text{Ti}^{3+}\text{-O}_\text{V}$ na šedom titáne a je kombinovaná tvorbou jednomocného niklu Ni^+ prenosom elektrónu. Výsledný fotokatalytický systém $\text{Ni}^+/\text{TiO}_2/\text{Ti}^{3+}$ pracuje bez prítomnosti vzácneho plynu.

V ďalšej práci (Adv. Mater.) bol študovaný mikrovlnnou energiou poháňaný On-Off-On spinový prepínač v dusíkom dopovanom graféne. Obsah dusíka v dopovanom graféne bol 9.8 % a grafén obsahoval lokalizované spinové centrá a miesta obašujúce spiny s putujúcimi vlasnosťami. Tento materiál vykazuje spin-switchové vlastnosti (on-off-on) kontrolované mikrovlnným ožiarением v X-pásme. Tento jav umožňuje tvorbu nových druhov prepínačov, filtrov a spintronických zariadení použitím sp^2 2D systémov.

Dizertačná práca je napísaná jasne a zrozumiteľne. Oceňujem použitie referencií na pôvodné práce z oblasti magnetickej rezonancie z rokov 1938, 1939, 1953 a 1958. Technická stránka dizertačnej práce je taktiež na výbornej úrovni. Je treba oceniť skutočnosť, že dizertačná práca prináša okrem cenných výsledkov základného výskumu aj praktické aplikácie v technologickej praxi. Dizertant publikoval **12 prác v renomovaných vysokoimpaktovaných časopisoch (napr. ACS Nano, Adv. Materials, Small)**. Napriek krátkemu času od ich publikovania, na práce je v citačných databázach zaznamenaných viac ako 80 SCI citácií, čo jednoznačne poukazuje na vysokú úroveň a originalitu výskumu dizertanta. Vzhľadom k tomu, že získané výsledky prešli náročným oponentským konaním v renomovaných vedeckých časopisoch, na Mgr. Baďuru mám iba zopár námetov do diskusie:

1. V práci sa spomína, že niektoré experimenty boli realizované v deuterovanom rozpúšťadle (vode) z dôvodu cielenej redukcie pološírok spektrálnych čiar EPR spektier. Aký je rozdiel v pološírke spektrálnej čiary pri použití deuterovaného rozpúšťadla v porovnaní s protonizovaným rozpúšťadlom?
2. Aký má autor názor na perspektívu využitia Nb_2O_3 a jeho výhody, resp. nevýhody v porovnaní s TiO_2 .
3. Je možné predpokladať, že jednoatómové ko-katalyzátory na báze kovov by mohli maximalizovať využitie kovu a znížiť náklady na katalytický systém? Okrem toho, takéto jednoatómové fotokatalyzátory s nenasýteným koordinačným prostredím vykazujú nadpriemernú katalytickú účinnosť. V akom štádiu je v súčasnosti progres vo vývoji jednoatómových (single-atom) ko-katalyzátorov ?

Záver: Mgr. Zdeněk Baďura predložil originálnu dizertačnú prácu na vysokej vedeckej úrovni v materiálových vedách, získané výsledky publikoval v renomovaných vedeckých časopisoch a prezentoval na domácich a zahraničných vedeckých fórach. Jednoznačne tým dokumentoval, že **je schopný formulovať a riešiť vedecké úlohy vo vednom odbore fyzika**. Navrhujem, aby predložená dizertačná práca po jej úspešnej obhajobe **bola prijatá** ako podklad pre udelenie vedeckej hodnosti

"Philosophiae Doctor"

v študijnom odbore Aplikovaná fyzika v programe P1703 Fyzika



V Bratislave, 19.03.2023

Marián Valko