

doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr.
Univerzita Karlova
Matematicko-Fyzikální fakulta
V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8 – Trója
kohout@mbox.troja.mff.cuni.cz

Oponentský posudek dizertační práce:

Studium termicky indukované dekompozice Fe a Fe-Cu šťavelanů ve vybraných atmosférách

zpracované Mgr. Josefem Koppem

Předložená dizertační práce má 142 stran textu, včetně prohlášení, poděkování, abstraktu, přehledu vlastních publikací, cílů, obsahu, seznamů použité literatury, seznamů symbolů a zkratk a dalších příloh.

Cílem práce je příprava oxidů obsahujících železo termicky indukovanou dekompozicí šťavelanů železnatého a železnato-měďnatého a jejich charakterizace zejména rentgenovou práškovou difrakcí a Mössbauerovou spektroskopií.

Dosavadními poznatky termální dekompozice šťavelanů v různých atmosférách a vznikajícími produkty se autor zabývá v prvních čtyřech kapitolách, zejména se zaměřuje na vznikající oxidy železa, oxidy mědi a směsné oxidy mědi a železa. Literární rešerše je doplněna modely krystalových struktur a difrakčních záznamů jednotlivých oxidů na základě krystalových parametrů uváděných v literatuře. U oxidů obsahujících železo jsou modelována i Mössbauerovská spektra s využitím hyperjemných parametrů, které jsou převzaty z literatury.

V páté kapitole je popsána příprava magnetitu termální dekompozicí šťavelanu železnatého v kombinované atmosféře CO_2/CO a N_2 a shrnuty výsledky charakterizačních metod jednotlivých vzorků připravených v závislosti na teplotě a době žíhání.

Přípravou bimetalických Fe-Cu šťavelanů s různým poměrem železa a mědi koprecipitační metodou se autor podrobně zabývá v kapitole 6. Podařilo se připravit jednofázovou bimetalickou fázi beta v relativně úzkém koncentračním rozmezí železa 60-70%. Termicky indukovaný rozpad bimetalických šťavelanů v oxidační a inertní atmosféře byl následně rozebrán v kapitole 7. V oxidační atmosféře vedl termicky indukovaný rozpad směsi šťavelanů s molárním poměrem iontů Fe^{2+} a Cu^{2+} 2:1 ke vzniku jednofázového směšného feritu měďnatého. Analogicky byl pozorován vznik CuFe_2O_4 i při termickém rozpadu bimetalického Fe-Cu šťavelanu s poměrem železa a mědi 65:35 s malou příměsí oxidu měďnatého. Naopak v inertní atmosféře vedl termicky indukovaný rozpad šťavelanů ke vzniku kovové mědi, oxidů železa a menšího množství delafossitu CuFeO_2 .

Na závěr jsou shrnuty hlavní výsledky disertační práce a přiloženy dva vědecké články, kde je Mgr. Josef Kopp prvním autorem.

Práce má dobrou grafickou úroveň, neobsahuje skoro žádné překlepy (např. v tabulce 1 „ Fe_5O_2 “ místo Fe_5C_2 , v citaci [123] vol. „95“ má být „72“ apod.) a je napsaná na dobré odborné a formální úrovni, až na drobné formulační nepřesnosti (např. na straně 42 „Hyperjemné parametry ... odpovídají jádrům v superparamagnetickém stavu...“). Autor prokázal znalost řešené problematiky a schopnost samostatné vědecké práce. Vytknul bych nedůslednost v používání jednotek zejména v obrázcích modelů Mössbauerovských spekter (např. „ $H = 51.8 \text{ T}$ “)

Různé formy přípravy oxidů železa a směsných oxidů železa, zvláště jejich nanočástic, a jejich následná precizní charakterizace jsou v dnešní době velmi důležité vzhledem

k vysokému aplikačnímu potenciálu těchto látek. Zvolené téma disertační práce považuji za aktuální a plně zapadající do oboru „Aplikovaná fyzika“.

Hlavní výsledky disertační práce byly v dostatečné míře publikovány v časopisech s „impakt“ faktorem a prezentovány na mezinárodní konferenci.

Náměty do diskuze:

- 1) Asymetrii v intenzitách dubletu v Mössbauerově spektru vzorku T300H12 viz obrázek 22 a), který odpovídá prekurzoru, vysvětlujete přítomností dubletu od superparamagnetických nanočástic magnetitu s izomerním posuvem $\delta \sim 0.3$ mm/s. Vzhledem k přítomnosti iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v magnetitu bych očekával trochu vyšší hodnotu isomerního posuvu. Nemůžou to být spíše superparamagnetické nanočástice maghemitu, případně beta polymorf oxidu železitého, který není za pokojové teploty magneticky uspořádaný?
- 2) Velikost krystalitů v některých vzorcích je v oblasti desítek nanometrů např. vzorek T550H1 viz obr 24 vlevo. Jakým způsobem bylo manipulováno se vzorky během jejich charakterizace práškovou rentgenovou difrakcí, aby se zabránilo jejich oxidaci vzhledem k tomu, že u nanočástic magnetitu dochází na vzduchu k rychlé oxidaci povrchových vrstev a vzniku maghemitu? Byla difrakce prováděna také in-situ v uzavřených komorách?
- 3) Byla pozorována ve studovaných vzorcích, které byly dlouhodobě vystaveny na vzduchu po otevření komor, nějaká souvislost mezi velikostí krystalitů a poměrem magnetitu a maghemitu, která by nasvědčovala tomu, že u magnetitu probíhá oxidace povrchových vrstev do stejné hloubky nezávisle na velikosti krystalitu?
- 4) Spektrum feritu CuFe_2O_4 s kubickou strukturou na obrázku 37 c) má hodně malý efekt a je naměřeno na malou kvalitu. Bylo k dispozici málo vzorku, nebo nebyl dostatek měřicího času? Utrpěla tím trochu interpretace, protože inverze nebývá zvláště u malých částic feritu měďnatého dokonalá a část iontů Cu^{2+} se může vyskytovat v tetraedrických A-polohách spinelové struktury. Potom je aplikovaný model dvou sextetů pro fitaci nedostatečný. Byla připravena kubická fáze feritu také například rychlým ochlazením vzorku z vysoké teploty kapalným dusíkem?

Na závěr mohu konstatovat, že předložená dizertační práce uchazeče odpovídá obecně uznávaným požadavkům k udělení akademicko-vědeckého titulu doktor (Ph.D.). Uchazeči Mgr. Josefu Koppovi doporučuji udělit akademicko-vědecký titul doktor v oboru „Aplikovaná fyzika“.