

Posudek

disertační práce Mgr. Petra Slováka

"Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace".

Disertační práce Mgr. Petra Slováka byla vypracována pod vedením školitele prof. RNDr. Radka Zbořila, Ph.D., a konzultanta Mgr. Jana Filipa, Ph.D., na Přírodovědecké fakultě UP v Olomouci. Disertační práce je zaměřena na několik způsobů přípravy materiálů na bázi (nano)částic nulmocného železa (dále nZVI) a jejich aplikace pro čištění vody od některých iontů těžkých kovů nebo organických polutantů.

Úvod práce tvoří pečlivá rešerše publikovaných poznatků z uvedené oblasti. Jedná se o metody přípravy nZVI, jejich vlastnosti a reaktivitu, vliv přítomnosti různých typů nečistot nebo legur a charakter částic. Další část práce je věnována rešerši modifikací povrchu nZVI částic, což je vlastně stěžejní zaměření celé práce, a jejich využití v různých typech environmentálních aplikací. Následuje analýza reakčních podmínek na reaktivitu částic nulmocného železa z hlediska pH a obsahu rozpuštěného kyslíku v okolním prostředí. Hybridním materiálům na bázi Fe-C se autor věnuje v závěrečné části rešerše. Rešeršní část práce hodnotím nadprůměrně vysoko nejen vzhledem k rozsahu ale zejména k logickému uspořádání a kvalitnímu vyhodnocení publikovaných závěrů.

Třetí kapitola shrnuje výsledky práce autora. Je uvedena stručným popisem charakterizačních technik. V pěti podkapitolách jsou rozčleněna jednotlivá témata. Jejich výčet vynechávám, je uveden na str. 28 práce. Závěrem podkapitol jsou uváděny relevantní publikační výstupy autora.

Práce je napsána velmi pečlivě a řešené problémy jsou popsány srozumitelně a v jednotném schématu. Bohatý seznam použité literatury uvedený na konci práce obsahuje 171 položek.

V závěru práce je seznam publikačních výstupů autora vztahujících se k disertační práci v letech 2013-2018, který obsahuje 14 prací (publikace, příspěvky na konferencích, patent, užité vzory, ověřené technologie).

Dotazy:

1/ Proč nebyly nafitovány absorpční čáry od $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve spektru uvedeném v obr. 3.2.2. b? (str. 43)

2/ Odpovídá výsledné fázové složení vzorku vzorku nZVI-C, žíhaném 560 °C v CO + 630 °C v N₂, 2 hod., rovnovážnému ternárnímu fázovému diagramu Fe-C-N? (str.46)

3/ Vstupní materiál NANOFE STAR podle rtg. difrakce obsahuje přibližně 10% magnetitu a jeho obsah mírně vzrůstá až do teploty 560 °C. Jaké strukturní změny jsou s tímto nárůstem spojeny?

4/ Byl rozklad Fe_3C v atmosféře CO_2 již popsán v literatuře? Podle výsledku v obr. 3.3.1 je při teplotě 500 °C obsah FeO prakticky nulový. (str. 49-50)

5/ Byl při přípravě nZVI-C detekován vznik $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$? (str. 51)

6/ Jaký je rozdíl citlivosti rtg. difrakce a Mössbauerovy spektroskopie na nízké obsahy (<10%) austenitu?

7/ Singlet připisovaný austenitu ve spektru na obr. 3.3.3 má výrazně širší čáru. Čím je možné toto rozšíření čáry vysvětlit? Není možné do fitu přidat komponentu s distribucí hyperjemné indukce?

8/ Jak je to s velikostí nanočástic stanovené po dispergaci v přístroji IKA ULTRA-Turrax? Je fyzikálně opodstatněné uvádět velikost s přesností na desetiny nm?

9/ Jak byla zajištěna konstantní „kvalita“ (fázové složení, velikost částic, ...) u 5g nZVI před dispergací v roztocích různých organických modifikátorů? (str. 57)

(Na str. 67 je používán termín „odmašťovna“. Existuje k němu technické synonymum?)

Závěr.

Disertační práce Mgr. Petra Slováka má vysokou úroveň. Autor prokázal znalost řešené problematiky, schopnost samostatné vědecké práce včetně publikace výsledků. Předkládaná disertace podle mého názoru splňuje všechna kritéria kladená na disertační práci, a proto ji doporučuji k obhajobě.

V Brně dne 21. 5. 2018

Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.
Ústav fyziky materiálů AVČR, v.v.i.
Žitkova 22, 61662 Brno



Oponentský posudek na disertační práci Mgr. Petra Slováka

„Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace“

Obsahem předložené disertační práce je soubor výsledků přípravy, fyzikálně-chemické charakterizace a účinnosti nanočástic Fe^0 při čištění kontaminovaných vod. Předmětem byla cílená eliminace negativních vlastností částic nulamocného železa, které snižují jejich aplikační potenciál, pomocí stabilizace, modifikace a aktivace komerčně dostupných Fe^0 částic. Výzkum byl prováděn se záměrem převést dosažené výsledky do praxe, což hodnotím velmi kladně.

Práce je zpracována na 86 stranách včetně příloh a oceňuji velké množství prostudovaných literárních zdrojů, až na výjimky zahraničních. Práce obsahuje původní výsledky, zčásti již přijaté odbornou veřejností. Disertant je autorem 1 článku v IF periodiku, 1 IF článek je v současnosti v recenzním řízení a dále 6 konferenčních příspěvků. Získané výsledky přinášejí velmi cenné nové poznatky, o čemž svědčí přijatý patent. Ve Studentské vědecké soutěži o cenu děkana získal disertant v letech 2014 a 2015 pěkně 1. a 3. místo.

Disertační práce je členěna na stručný Úvod, kde jsou nastíněny cíle práce, chybí zde ale, pro jaké konkrétní environmentální aplikace, tj. pro odstranění jakých polutantů, jsou v předložené práci nanočástice nulamocného železa vyvíjeny. Možná by bylo také vhodné zmínit negativní účinky těchto polutantů a jejich zdroje, aby si čtenář mohl udělat obrázek o závažnosti řešených environmentálních problémů. Teoretická část uvádí možnosti přípravy a informace o účinnosti nanočástic Fe^0 pro různé aplikace, vliv reakčních podmínek na jejich reaktivitu a popis hybridních materiálů na bázi železa a uhlíku. Experimentální část nazvaná Řešené problémy je rozdělena do 5 samostatných podkapitol, z nichž každá tvoří ucelenou část zahrnující cíl, použité experimentální metody, dosažené výsledky a jejich diskuzi a učiněné závěry. Všechny získané klíčové poznatky jsou přehledně shrnuty v samostatné kapitole Závěr.

Disertační práci bych celkově charakterizovala jako zdařilou práci v oblasti materiálového výzkumu. Práce obsahuje původní experimentální data získaná s využitím pokročilých technik (in situ XRD, XPS, Mössbauerova spektroskopie, SEM, TEM). Velmi si cením aplikací vyvinutých aktivovaných a modifikovaných nZVI částic na reálných kontaminovaných lokalitách. Dále je třeba zdůraznit, že navržený postup povrchové úpravy nanočástic železa se ukázal jako úspěšný, byl patentován a ověřen formou užitého vzoru a



ověřené technologie. Úroveň zpracování disertační práce dokládá schopnost cílené samostatné tvůrčí práce. Po formální stránce je práce zpracována pěkně, v textu je minimum překlepů.

K práci mám následující dotazy a připomínky:

1. V rešerši v kap. 2 se uvádí příprava a účinnost nanočástic Fe^0 pro aplikace odstranění organických látek, dusitanů, dusičnanů, těžkých kovů z vod. Rešerše je pěkně zpracována z pohledu vyvíjených materiálů. Není ale zřejmé, na základě čeho byly vybrány modelové polutanty Cu^{2+} , trichlorethylen a tetrachlorethylen použité dále v této práci a nejsou uvedeny žádné informace o mechanismu probíhajících reakcí. Pokládám za důležité mít přehled o možných produktech s ohledem na to, že některé mohou být vzhledem ke svým vlastnostem nežádoucí.
2. Při odbourávání Cu^{2+} iontů a tetrachlorethylenu pomocí aktivované suspenze přípravku NANO FER STAR se voda předem zbavila kyslíku probubláváním dusíkem/argonem (str. 31). Jaký byl důvod? Jak je to s obsahem kyslíku v reálných aplikacích?
3. Byly stanoveny všechny reakční produkty při odbourávání tetrachlorethylenu pomocí aktivované suspenze přípravku NANO FER STAR (str. 31)? Proč se nestanovoval obsah výchozí látky tetrachlorethylenu v odebíraných vzorcích během reakce, aby mohla být udělána bilance? Na základě čeho byly zvoleny látky, které se stanovovaly v případě laboratorního ověření účinnosti aktivovaných nZVI částic na kontaminované vodě z reálné lokality?
4. Jak bylo určeno „odbourávání PCE (%)“ na ose y v obr. 3.1.4?
5. Proč docházelo k poklesu koncentrace dichlorethylenu, tetrachlorethylenu a trichlorethylenu bez aplikace aktivovaných nanočástic STAR_48h_RT (obr. 3.1.5)? Jaké jsou další produkty probíhajících reakcí a jak je to s jejich nezávadností?
6. Připravené sférické nZVI 3D kondenzované klastry byly testovány pro odbourávání Cu^{2+} z vodného roztoku. Reakce byla prováděna po dobu 90 min a byla vyhodnocena maximální odbourávací kapacita. Jak bylo zjištěno, že se jedná o maximální konverzi? Bylo ověřeno, že po 90 minutách již nedochází ke snižování Cu^{2+} nebo by reakce ještě po této době pokračovala vzhledem k tomu, že Mössbauerova spektra ukázala, že po reakci je přítomno ještě cca 85% Fe^0 ?
7. V kap. 3.2.3.2 Čištění kontaminovaných vod pomocí S-nZVI se uvádí, že experimenty odbourávání Cu^{2+} z vodného roztoku probíhaly při anaerobních podmínkách. Na str. 40 v popisu experimentu se uvádí, že testy probíhaly na vzduchu. Jaký byl tedy postup experimentů?
8. Pro vyhodnocení reaktivity kompozitního materiálu nZVI-C při odstranění trichlorethylenu (str. 55) byla použita kinetická rovnice pseudoprvního řádu (rovnice



- 7). Za jakých předpokladů byla odvozena tato rovnice a lze předpokládat jejich splnění při provedených experimentech?
9. V popisu experimentů se uvádí, že reakce odbourávání byly prováděny za pokojové teploty. Jak byla udržována konstantní teplota během reakcí? Byla místnost klimatizována?
10. Obr. 3.3.6 uvádí závislost odbouraného množství Cu^{2+} pomocí nZVI-C na zbytkové koncentraci polutantu po 30 minutovém experimentu. Jaká informace vyplývá z tohoto grafu?
11. Obr. 3.3.7 uvádí rozklad TCE ve vodném prostředí pomocí kompozitu nZVI-C zobrazen jako logaritmickou závislost koncentrace TCE na čase. Jak vypadají naměřená data a proč je koncentrace TCE vyjádřena pomocí logaritmu koncentrace TCE?
12. Jaké jsou produkty odbourávání trichlorethylenu? Lze porovnat zjištěnou rychlostní konstantu s hodnotami z literatury?
13. Proč se laboratorní testy reaktivity modifikovaných nZVI částic prováděly pro odbourávání Cu^{2+} a Cr^{6+} a ne pro nějakou organickou látku, když pak aplikace na reálné lokalitě sledovala za cíl odstranit organické látky?
14. Jaký je podíl disertanta v uvedených aplikovaných výsledcích (patent, užitný vzor, ověřená technologie)?

Formální připomínky:

- Jednotky veličin se nedávají do hranatých závorek, povoleny jsou kulaté závorky, oddělení čárkou nebo lomítkem. Proměnné v textu se píší kurzívou - viz. např. Chemické Listy 99, 250- 257 (2005).
- V Seznamu zkratk chybí vysvětlení některých zkratk (např. MCL, VC, CE). Bylo by vhodné doplnit i Seznam použitých symbolů, i když jsou vysvětleny v textu.

Závěr

Předložená disertační práce Mgr. Petra Slováka plně odpovídá nárokům kladeným na disertační práci. Na základě výsledku svého hodnocení **doporučuji** předloženou práci přijmout k obhajobě.

Lucie Obalová

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.
VŠB-TU Ostrava
17. listopadu 15
708 33 Ostrava – Poruba

Ostrava, 27. 5. 2018