



**Posudek na dizertační práci Mgr. Petra Holce
„Magnetické nanočástice a nanokompozitní materiály se spinelovou strukturou,
jejich příprava a charakterizace“**

Oponent: Prof. Dr. Ing. David Sedmidubský

Předložená dizertační práce je zaměřena na syntézu nanostrukturovaných směsných oxidů železa resp. chromu a dalších převážně přechodných kovů se spinelovou strukturou, jejich strukturní charakterizaci a studium magnetických vlastností. Byla vypracována souběžně na Katedře anorganické chemie PŘF UK a Ústavu anorganické chemie AVČR v.v.i., přičemž doktorand využíval i experimentálního vybavení dalších pracovišť zabývajících se fyzikálním výzkumem. Práce je členěna klasicky na úvod, popis metod přípravy studovaných nanomateriálů různými metodami, popis charakterizačních technik a prezentaci výsledků spojenou s jejich diskuzí. Část věnovaná výsledkům a diskuzi je rozdělena na dvě hlavní skupiny studovaných materiálů – spinely na bázi železa a chromu, které autor nazývá ferity resp. chromity. Poznamenejme, že tyto názvy nejsou v souladu s aktuální chemickou nomenklaturou, přestože jsou v komunitě zabývajících se oxidy přechodných kovů běžně používány (podobně jako kupráty, manganity, kobaltity apod.). Vlastní text práce zaujímá úctyhodných 170 stran, po nichž následuje část příloh (35 stran) obsahující publikace v mezinárodních časopisech. Vesměs se jedná o speciální vydání sborníků konferencí. Zde mi není jasný důvod zařazení práce 10 (str. 163), kde doktorand není uveden v kolektivu autorů. Jaký byl jeho podíl na uvedené práci?

V úvodu je nastíněna základní motivace a vytýčeny cíle předkládané práce. Následuje stručné shrnutí současného stavu poznání (2.3) a popis spinelové struktury (2.4). Tyto dvě části jsou sice součástí úvodu, zasloužily by si však umístění do speciální teoretické části, kde by měl být navíc podán alespoň stručný výklad magnetizmu včetně základních interakcí a jejich projevů, popřípadě i vlivu velikosti částic na výsledné magnetické chování.

Těžištěm celé práce je příprava prekurzorů pro syntézu spinelů a jejich nanokompozitů s využitím speciálních metod „soft chemistry“ (sol-gel, mikroemulzní alkoksidová metoda, koprecipitační a dusičnanová metoda). Zde je třeba ocenit především zvládnutí přípravy nanokompozitů spinelové fáze v matrici SiO₂, která umožňuje potlačení růstu spinelových nanočástic. Zmíněné metody jsou popsány velmi zevrubně, na druhé straně relativně málo prostoru je věnováno výslednému zpracování prekurzorů žíháním při finální teplotě, kdy dochází ke vzniku vlastní spinelové struktury. Není například uvedeno, zda expozice vzorku probíhala v dynamické či uzavřené atmosféře. To je důležité

především u FeCr_2O_4 , jehož finální výpal probíhal ve směsné atmosféře inert/ H_2 . V této souvislosti je namísto otázka, proč nedošlo k rozkladu na $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ nebo proč nebyla použita pouze inertní atmosféra (např. čistý Ar), jestliže je známo, že FeCr_2O_4 je stabilní v poměrně široké oblasti fázového diagramu T- p_{O_2} . Dalším důležitým, avšak opominutým aspektem jsou reakční časy. Jediný údaj jsem našel na str. 19, kde je zmíněna doba výpalu nanokompozitů spinel/ SiO_2 2 hodiny. Jak tomu bylo u ostatních materiálů? Podle mé zkušenosti je tato doba nedostatečná pro ustavení rovnováhy v pevném stavu, i když v tomto případě se jednalo o kvalitně homogenizovanou směs prekurzorů. Také údaj o poměru přechodného kovu a Si v nanokompozitech není v experimentální části uveden (poprvé je zmíněn až na str. 69 – Cr/Si = 1/5).

V částech 5 a 6 (Výsledky a diskuze) byly jednotlivé materiály charakterizovány pomocí rentgenové difrakce, elektronové mikroskopie (HRTEM), měření Ramanových a IČ spekter (RS, IRS) magnetických vlastností (magnetizační křivky, závislost magnetizace na teplotě) a v případě železitých spinelů též Mössbauerových spekter (MS). Zatímco výsledky XRD, HRTEM a MS byly pečlivě zpracovány a přinesly mnoho důležitých údajů o struktuře, fázovém složení, distribuci iontů mezi podmřížemi a velikosti částic, poskytla podle mého názoru měření RS a IRS pouze některé kvalitativní či doplňující informace (posun píků vlivem povrchu nanočástic, potvrzení symetrie spinelové struktury). Měření magnetických vlastností pak představuje stěžejní charakterizační metodu s ohledem na aplikace. Magnetické chování je dokumentováno řadou grafů a podrobně diskutováno. V závěru jsou pak všechny vlastnosti připravených materiálů shrnuty do přehledných tabulek K částem 5 a 6 (Výsledky a diskuze) mám dále následující připomínky a otázky:

- Pro větší přehlednost a lepší interpretaci výsledků bych preferoval uvádět magnetizaci v Bohrových magnetonech na vzorcovou jednotku, spíše než v použitých jednotkách Am^2/kg . Pokud autor trvá na použití jednotek SI, pomohlo by znázornit v grafech referenční linii odpovídající např. $1 \mu_B$.
- Jakým způsobem byly určeny saturační magnetizace? Byla v oblasti okolo kritické teploty provedena analýza pomocí Brillouinovy funkce? Na obr. 62 jsou shrnuty hodnoty saturační magnetizace ZnCr_2O_4 , avšak z obr. 61 je patrné, že k žádné saturaci nedochází.
- Není pro určení teploty blokace vhodnější režim FC – ZFH (chlazení v poli a ohřev v nulovém poli za stálého měření)?
- Jakým způsobem byly určeny parametry elementární buňky a velikosti částic z rentgenové difrakce? Bylo provedeno upřesnění pomocí Rietveldovy metody?
- Je známo, že Co^{2+} preferuje tetraedrickou polohu. Je tato skutečnost v souladu s rozdělením kationtů v CoFe_2O_4 stanoveným z Mössbauerových spekter? Jaká je valence kationtů v jednotlivých polohách?
- U některých difraktogramů je přítomnost nečistoty výchozího oxidu sporná a možná tedy dochází k

posunu stability spinelové směrem ke druhé složce a k redistribuci kationtů mezi podmřížemi (MgO – obr. 24, 25, NiO – obr. 75, 105, 106, Fe₃O₄ – obr. 102).

- Zcela překvapující a rozporuplný výsledek odlišné symetrie výsledné struktury NiCr₂O₄ při použití dusičnanů a chloridů jako výchozích látek je pouze konstatován a nebyl učiněn ani pokus o jeho interpretaci.

- Na několika místech je uvedeno, že za nízkých teplot dochází k rozkladu spinelu na výchozí oxidy. Skutečnost je však taková, že daný spinel pouze nevzniká z kinetických důvodů.

- U tetragonálních spinelů je nesprávně ztotožňován pojem snížení symetrie v důsledku J-T jevu a fázový přechod (k němu patrně za vysokých teplot dochází, ale v této práci nebyl identifikován). Na druhé straně je zajímavé, proč za nízkých teplot dochází k tetragonální distorzi i u ZnCr₂O₄ a MgCr₂O₄ obsahujícího pouze J-T neaktivní částice. Ovšem tvrzení o opačném štěpení orbitalů e a t₂ v tetragonálně deformované struktuře oproti kubické (str. 87 a str. 110) je zcela nesprávné. Pravděpodobně zde došlo k záměně tetragonálně distortovaného oktaedrického okolí a tetraedrické koordinace (tetraedricky deformovaný spinel však neexistuje).

Z formálního hlediska je práce napsána přehledně, má dobrou grafickou úpravu a obsahuje relativně malý počet gramatických resp. stylistických chyb. Rušivě však působí velmi časté používání různých slangových výrazů a anglicismů (např. výše zmíněné ferity a chromity, autocombustion a co-precipitation metoda, spektrální region). Zcela běžné je kladení jmenného přívlastku před jméno (např. SiO₂ matrice, EDX detektor, FC magnetizační křivka, sol-gel metoda) a skloňování zkratk (např. výsledky HRTEMu). Někdy je naopak namísto ustáleného pojmu použit český novotvar (nejmenší buňka místo primitivní buňka, prostorová struktura místo krystalová struktura nebo prostorová grupa, strana A místo poloha A, zkřížení spinů). Ve třech případech jsem pak našel nesprávné odkazy na obrázky (str. 76: obr. 75 a 76 místo 52 a 53, str. 77: obr. 77 místo 54, str. 141: obr. 113 místo 114) a v některých popisech obrázků a hlavičkách tabulek jsou nevysvětlené zkratky (např. obr. 7: RM, Tab. 3-6: BHF).

Výše uvedené formální i věcné nedostatky nesnižují celkově dobrou kvalitu práce. Je zjevné, že autor získal značný přehled o celé problematice, vykonal úctyhodný objem práce a dospěl k řadě zajímavých výsledků. Z těchto důvodů soudím, že předložená práce Mgr. Petra Holce „Magnetické nanočástice a nanokompozitní materiály se spinelovou strukturou, jejich příprava a charakterizace“ splňuje požadavky kladené na dizertační práci a **doporučuji ji proto k obhajobě.**

V Praze, dne 10. 9. 2012

Prof. David Sedmidubský