

Oponentský posudok diplomovej práce

Názov diplomovej práce: „**In-situ charakterizace transformace Zn-Al hydrotalcitů na příslušné směsné oxidy, jakožto katalyzátory pro aldolovou kondenzaci furfuralu**”

Študentka: Bc. Lada Dubnová

Predložená diplomová práca sa zaoberá in-situ XRD a UV-vis ako aj ďalšou charakterizáciou transformácie ZnAl hydrotalcitov na zmesné oxidy, ich aktivitou v aldolovej kondenzácii furfuralu a vzájomným vzťahom štruktúry a aktivity.

Teoretická časť obsahuje informácie o štruktúre hydrotalcitových materiálov, ich príprave a použití ako aj stručný prehľad literatúry a obsiahlejší popis využitých experimentálnych techník.

V časti „Výsledky a diskusia“ je postupne diskutovaná príprava ZnAl materiálov pripravených dvomi rôznymi metódami a ich charakterizácia škálou experimentálnych techník, ktoré napomáhajú objasneniu štruktúry pripravených materiálov. Ďalej je logicky diskutovaná katalytická aktivita v aldolovej kondenzácii furfuralu a acetónu a jej vzťah so štruktúrou daných materiálov.

Myslím si že práca je pomerne obsiahla (69 strán od úvodu po záver) a obsahuje veľké množstvo grafov a tabuliek, čo odpovedá množstvu použitých experimentálnych techník a pripravených materiálov. Cením si snahu dodržať farby v grafoch, ktoré zodpovedajú špecifickým materiálom, čo uľahčuje porovnanie. Text je napísaný zrozumiteľne, je plynulý a jednotlivé sekcie a časti na seba logicky nadväzujú, čo poukazuje na schopnosť študentky porozumieť textu a vhodne ho podať.

Aj keď väčšina charakterizácie bola experimentálne vykonaná treťou stranou (napr. XRF, XRD, TGA, SEM, fyzisorpcia dusíku), oceňujem snahu študentky porozumieť daným technikám (ako je to vidieť v experimentálnej časti), spracovať dáta z nich a diskutovať výsledky z nich získané, a toto všetko je na vysokej úrovni (napríklad fázová analýza in-situ XRD).

Všeobecne si cením prácu s literatúrou ako základ každého vedeckého skúmania a to mi tak trochu v práci chýba, hlavne popis „state of the art“ ako najdôležitejšie výsledky z literatúry ako napríklad konkrétne aktivity katalyzátorov alebo popis najdôležitejších štruktúrnych parametrov ktoré ovplyvňujú reakciu a ako ju ovplyvňujú. Kapitola 1.4.1, ktorá je aktivite venovaná je jeden odstavec obsahujúci 7 referencií, z ktorých 3 sú publikácie skupiny alebo ich spolupracovníkov. Rýchle vyhľadanie poskytne viac ako 20 nezávislých článkov (príkladom >5 zo skupiny prof. Ordóñez García), pričom väčšina týchto článkov je z obdobia 2008-2014 ale predpokladám že dostupnej literatúry je ešte viac. Podobne by som uvítal príklad, kde in-situ XRD alebo UV-vis pomohlo rozlúštiť vedecký problém, najlepšie v oblasti blízkej práci ak je to možné, čo je aj jedným z bodov zadania. Naopak, práca s literatúrou vo výsledkovej časti je na tom lepšie a toto beriem ako návrh na zlepšenie do budúcnosti a zároveň si myslím, že lepší prehľad článkov mohol poskytnúť diskusiu ešte viac prepojenú s literatúrou. Celkovo práca obsahuje 55 referencií, ktoré sú v drvivej väčšine v anglickom jazyku a vážim si snahu Lady porozumieť im a začleniť ich do práce.

Rozsah popisu najdôležitejšej literatúry v teoretickej časti však môže byť vyvážený množstvom a hĺbkou práce s a diskusiou experimentálnych dát.

Záverom by som zhrnul že práca podľa môjho názoru splnila zadanie a je kvalitne spracovaná ako obsahovo tak aj kompozične. V nasledujúcom texte predkladám najprv technické poznámky/pripomienky/chyby (označené písmenami), ktoré však vo väčšine prípadov nemajú vplyv na kvalitu diskusiu. Ďalej uvádzam číslované otázky/komentáre, ktoré dúfam prispejú k plodnej diskusii.

Technické poznámky/pripomienky/chyby:

- a) V obr. 13 by pomohlo vidieť priradenie difrakčných línií jednotlivým fázam ako je tomu v predchádzajúcim XRD grafom.
- b) V obrázkoch 29 (SEM) chýba mierka, ktorá by napomohla odhadnutiu veľkosti zobrazených častíc, pretože hodnota zväčšenia x10000 mierku nenahradí.
- c) V popise obrázku 42 je spomenutá plná a prerušovaná čiara ale v obrázku sú všetky čiary plné a líšia sa farbou.
- d) Chyby v popise osy Y v obr. 35 a 37.
- e) Veľakrát je uvedená obsahla časť textu a až potom nasleduje smršť grafov/tabuliek. Kde je to možné by som osobne striedal text s grafmi/tabuľkami na uľahčenie orientácie.
- f) Na strane 37 je uvedený rozsah vlnových dĺžok 200-800 nm, ktoré zodpovedajú energiám 6.2-1.55 eV, nie 1.55-6.2 eV, pretože vlnová dĺžka je nepriamo úmerná energii (najväčšia vlnová dĺžka má najnižšiu energiu).

Číslované otázky/komentáre:

- 1) Viete vysvetliť prečo veľkosť častíc hydrotalcitu alebo zmesného oxidu (ZnO) rastie s rastúcou teplotou?
- 2) Máte teóriu prečo sa v niektorých prípadoch Zn-Al-J-1.5 a Zn-Al-L-2.4 až -3.5 líši teoretická hodnota Zn/Al od reálnej viac ako v ostatných prípadoch? Môže to byť kvalitou zrážania alebo existuje limit v rámci jednotlivých metód? Napríklad v L vzorkách sú všetky reálne hodnoty nižšie ako teoretické. Efekt močoviny a pH?
- 3) Aký je dôvod merania in-situ UV-vis pre J vzorky až po 550 °C a L len po 400 °C, keď oboje boli pre reakciu kalcinované len na 400 °C?
- 4) Prečo vzorky s najnižším Zn/Al strácajú v TGA analýze najviac hmotnosti? Môže to mať niečo spoločné s rozdielmi v molárnom pomere kovu a kryštalickej vody a ich množstvám v pripravenom materiáli? (Zn prekursor – 6 H<sub>2</sub>O, Al – 9)
- 5) XRD: Zmesný oxid je zmes oxidov, v tomto prípade ZnO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ale nikde v texte spomenutá nie je. Prečo? Nevzniká? Ak áno, ktorú fázu by ste očakávali a prečo? ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ )
- 6) Je mi jasné, že prítomnosť aluminy by významne zťažilo fázovú analýzu (3-zložkový systém významne nad rámec diplomovej práce), ale ak sa tvorí a vidíte ju, osobne by som uvítal zmienku a možno krátke vysvetlenie prečo ste sa ňou nezaoberali.
- 7) Čomu by sa dali priradiť neidentifikované difrakčné maximá, napr. 33-34°, 38°, 46-47°, 53-54°, pričom niektoré z nich nie sú zanedbateľne malé?
- 8) Difrakcie 34-35° uvádzate aj pre hydrotalcit aj ZnO. Ktorému ste ich priradili vo fázovej analýze a na základe čoho?
- 9) Mohli by byť niektoré difrakčné línie priradené hydrotalcitu alebo ZnO priradené aj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?
- 10) Môže byť rozdiel medzi XRD a obsahom ZnO (obr. 11, 12 a 13) spôsobený rozdielom v kalcinácii? Napríklad ex-situ v muflovej peci (často býva spaľovacia s laminárnym núteným prietokom vzduchu, tzv. „ashing furnace“), zatiaľ čo v in-situ UV-vis je popísaná atmosféra He a pre in-situ XRD atmosféra nie je spomenutá. V akej atmosfére a na akú teplotu kalcinoval vzorky v práci často spomínaný Jiang et al. [47]?
- 11) Je možné že XRD profily v obr. 11 a 12 vyzerajú podobne ako in-situ XRD v obr. 13 pri teplote cca. 150 °C? Ak sa mi to nezdá, viete prečo?

- 12) SEM (obr. 29): Aký je rozdiel medzi plátmi (vľavo) a „malými“ časticami obklopujúcimi ZnO tyčinku (vpravo)?
- 13) Sú snímky SEM reprezentatívne (pláty vľavo versus častice vpravo) alebo sú častice vpravo mzhluky malých plátov?
- 14) Viete porovnať kyselosť Vašich materiálov s inými v literatúre, napríklad typicky zaeolitmi ako napr. v citácii [37]?
- 15) Je zaujímavé, že so znižujúcim sa Zn/Al pomerom rastie špecifický povrch. Je toto dané kvalitou zrážania? Bolo by zaujímavé vidieť či by sa dal pripraviť materiál zároveň s vysokým Zn/Al aj povrchom a ako by to ovplyvnilo katalytickú aktivitu. Poskytuje nápovedu literatúra?
- 16) Mohol by byť predchádzajúci bod spojený s množstvom aluminy ktorá by mohla vznikáť? A viete povedať aké sú typické špecifické povrchy pre ZnO v porovnaní s aluminou? Je pravda, že väčšina modifikácií aluminy má relatívne vyšší špecifický povrch než ZnO?
- 17) V poslednom odstavci kapitoly 3.2.4 na strane 81 (PDF verzia) píšete, že ste dosiahli 81 % konverzie furfuralu v porovnaní s literatúrou študujúcou ZnAl materiály (40 %). Je toto porovnanie za rovnakých podmienok reakcie, napr. teplota, čas a hlavne molárny pomer furfuralu a katalyzátoru? Inými slovami, bola by hodnota TOF (reakčného obratu; mol zreagovaného furfuralu na mol aktívnych centier (napr. kyslých alebo kyslých + bazických centier) za jednotku času) vo Vašom prípade stále vyššia ako spomenutá literatúra?
- 18) V práci nie je uvedená hmotnostná bilancia reakcie. Viete odhadnúť jej hodnotu? Klesá počas reakcie? Inými slovami, vznikajú počas reakcie produkty, ktoré buď v chromatograme nevidíte alebo neviete čo sú? Napríklad dehydratačné produkty? Alebo dostanete na konci počet mólov produktov a nezreagovaného furfuralu, ktoré zodpovedajú stechiometrii reakcie?
- 19) Aj keď to nie je zadané, vedeli by ste navrhnúť čo by mohlo byť obsahom práce v budúcnosti, ktorá by nadviazala na Vašu súčasnú prácu?

Na základe splneného zadania, rozsahu a kvality textu túto prácu doporučujem k obhajobe a hodnotím známkou

=== výborne mínus ===

V Liverpoole dňa 24.5.2017

  
Ing. Peter Priezel, Ph.D.