

Posudek oponenta disertační práce

Univerzita Pardubice	
Fakulta chemicko-technologická	
Student	Ing. Veronika Kočanová
Disertační práce (název)	Separace vybraných kovů z vodných roztoků s využitím elektrochemie
Oponent	Doc. Ing. Tomáš Navrátil, PhD.
Pracoviště oponenta	Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Text posudku (rozsah dle zvážení oponenta)

Předkládaná disertační práce je psána v českém jazyce, je psána formou písemná práce, která přináší nové vědecké poznatky (nikoliv jako souhrn nebo soubor uveřejněných vědeckých prací nebo inženýrských prací doplněný komentářem). Sestává ze 112 stran textu, 9 stran seznamu použité literatury (93 citací) a 16 stran příloh (fotografie, tabulky). Celkem disertační práce čítá 137 stran. Z autoreferátu lze zjistit, že doktorandka je spoluautorkou 3 publikací v časopisech s IF (Desalination and Water Treatment (IF 1,234, Q3; 1. autor); Monatshefte für Chemie (IF 1,501, Q3; 1. autor) a Chemické listy (IF 0,311, Q4; 1. autor). Podíl autorky na uvedených publikacích není uveden. Z WOS lze zjistit, že autorka dosáhla 7 záznamů, H-index 2, celkem 9 citací, 7 citací bez autocitací.

V předkládané disertační práci byla prováděna periodicky přerušovaná galvanostatická depozice zinku z vybraných průmyslových odpadních vod obsahujících $ZnSO_4$. Experimentální uspořádání zahrnovalo různé typy kombinací katoda vs. anoda: Ti vs. Pt; Ti vs. Pt-Ti (tj. Pt-film na Ti); Cu vs. Pt; Cr-Ni (ocel) vs. Pt a v některých případech rovněž Zn-Fe vs. Pt; C (grafit) vs. Pt a Ti vs. Au-Ti (tj. Au-film na Ti). Autorka dochází k závěru, že nejlepšími katodovými materiály se jeví Ti, Cu nebo Cr-Ni. Velmi dobré účinnosti separace Zn^{2+} bylo také dosaženo pomocí popsané nanofiltrace s využitím membrány AFC 40. Rejekce NF membrány byla vyšší než 98 % - 99 %.

Práce se sestává (zjednodušeně) z Anotace, Úvodní (teoretické) části, Experimentální části, Výsledků a diskuse, Závěru, Literatury a Příloh.

K práci bych měl jen několik drobných poznámek, komentářů či otázek:

- Str. 16, Obr. 2: Graf je nedostatečně vysvětlen, osy nejsou popsány.
- Str. 16, 17: Obr. 3 a Obr. 4: Není jasný rozdíl mezi zobrazenými závislostmi.
- Skutečně byla průměrná proudová hustota natolik „konstantní“, aby ji bylo smysluplné uvádět na 3-4 platné cifry?
- Str. 30, Tabulka 3: Opravdu je při reverzní osmóze mechanismem dělicího účinku difuze?
- Str. 48: „...vodivost roztoku byla upravována pomocí bezvodého síranu sodného.“ – proč byla důležitá bezvodá sůl?
- Str. 47, Tabulka 6, str. 92 Tabulka 22: Tlak by bylo korektní udávat v jednotkách SI, tedy v Pa a nikoliv barech.
- Str. 48: „Počáteční koncentrace zinku v roztoku byla vždy $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$...“ Odpovídají tyto hodnoty reálným koncentracím kontaminovaných vod?

- Str. 50: Jaký byl účel vážení anody? Na ní se vyvíjí kyslík.
- Nenalezl jsem kompletní reakci, probíhající na obou elektrodách: Celkový zápis:
 $2 \text{ZnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Zn} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$; Děj na záporné katodě: $2 \text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Zn}$; Děj na kladné anodě: $2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
- Str. 108: „Z grafu č. 70 a č. 71 vyplývá, že oba dva materiály elektrod dosahují téměř totožných výsledků a lze usoudit, že drahou Pt anodu lze nahradit aplikací mnohem méně finančně náročné modifikované Pt-Ti anody.“ Patrně se má jednat o grafy č. 98 a č. 99.
- Obr. 26: Skutečně „P (katoda)“?
- Str. 66, tabulka 12: LOD pro ICP neumožňuje přesnější hodnoty? Obecně se uvádí výsledky na 2 platné cifry intervalu spolehlivosti. Interval spolehlivosti chybí. Hodnoty v tabulkách jsou uváděny většinou na 4 platné cifry. Není to příliš mnoho? Jaká je opakovatelnost výsledků?
- Str. 67-68: Obr. 35 a Obr. 36: Proč byly takto rozděleny proudové hodnoty (snižuje to přehlednost)?
- Str. 73, rovnice 42: Jak byly vypočteny hodnoty Δk ; Δq ? Jedná se o směrodatné odchylky nebo intervaly spolehlivosti? Na jaké hladině významnosti? Literatura 91-93 neuvádí žádný takový výpočet. Nejistoty se uvádí na 2 platné cifry intervalu spolehlivosti na zvolené hladině významnosti.
- Str. 78: „Použití Pd-Ti anody (s aktivním povrchem Pd) se zpočátku jeví jako velmi efektivní náhrada drahé Pt“ - Cena Pt: 8. 8. 2019: 866,31 USD/trojská unce a Pd 1425.05 USD/trojská unce.
- Str. 78, str. 82: „Nenarušená část povrchu elektrody měla odpor 0Ω , viditelně narušená $0,2-0,3 \Omega$ a boční část elektrody měla odpor $1-2 \Omega$.“ Elektroda je sice vodivá, ale 0Ω je zase příliš málo. Jednalo by se o dokonalý izolant: $U = R \cdot I = 0 \cdot I = 0$.

Minoritní poznámky:

- Str. 13, Obr. 1: V grafu je zobrazen nejen růst, ale i pokles cen.
- V celém textu: Děj lze označit jako „řídící“, pokud tento děj právě v tomto okamžiku něco řídí (řidič za volantem jedoucího auta), ale pokud se jedná o označení děje, jde o řídicí děj. Obdobně je tomu ve dvojicích měřící vs. měřící, hasící vs. hasící, spořicí vs. spořicí.
- Bývá zvykem, že první řádek se odsazuje jen na začátku odstavce a nikoliv uprostřed (např. po rovnici).
- Reynoldsovo, Sherwoodovo ani Schmidtovo kritérium nejsou uvedeny v seznamu zkratk, stejně jako některé další parametry a proměnné používané v rovnicích.
- Str. 52: Zkratky TC, TIC, TN nebyly zavedeny a přímo použity.
- Str. 58, Tabulka 8: Položky d_{avg} a SE_d nejsou ve zkratkách
- Str. 39: „Analyzované vzorky dále obsahovaly Cd, Cu, Pb, Mn, Ca a Mg“ – vzorky obsahovaly ionty těchto kovů, nikoliv kovy.
- Str. 51, kap. 3.6.1.: „analytické techniky Optické emisní spektrometrie“ – nepíše se velké „O“

Otázky k obhajobě:

- K proudové hustotě by bylo zajímavé doplnit i údaj o vloženém napětí, případně jeho průběhu v čase.

- Str. 27, kapitola 2.2.4 s další: Zkušenosti s „underpotential deposition“ (UDP) (např. Navrátil T., Kopanica M.: Stanovení olova na stříbrných kompozitních elektrodách s využitím tzv. efektu „Underpotential deposition. Chemické Listy, 96 (2002) 111-116.). Pokud se vylučuje např. Cd nebo Pb na povrchu stříbra nebo uhlíku, po vytvoření monovrstvy dochází k usazování druhé vrstvy a dalších (a to při potenciálech odlišných, než odpovídá monovrstvě). Ovšem druhá a další vrstvy se nevylučují na povrchu původního stříbra nebo uhlíku, ale už na dříve usazených vrstvách Cd nebo Pb, tedy usazování Cd na Cd apod. Jak tedy vysvětlit významnost role materiálu elektrod?
- Str. 28, ř. 7: „Depozice na Al začíná nanesením tenké vrstvy zinkového povlaku současně s vývojem H₂“. Pokud se vylučuje vodík současně s nanášenou vrstvou, nenarušuje to negativně usazování zinku na povrchu katody a kompaktnost vrstev?
- Str. 48: Vhodné by bylo uvést schéma, parametry a rozměry elektrolyzéry.
- V práci nebyl zmíněn vliv míchání na průběh elektrolyzy. Nebylo testováno?
- Ovlivňuje osmotický tlak (tedy počet částic nikoliv jen koncentrace) roztoku proces elektrodepozice nebo nanofiltrace?
- Str. 58: „V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 62,70 % a po 5 hodinách 78,39 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 83,69 % Zn.“ Jak z 78,39 % vzniklo 83,69 % Zn? Obdobně str. 61 „V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 64,80 % a po 5 hodinách 79,84 % Zn Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 84,00 % Zn.“ Obdobně při dalších elektrodových materiálech (str. 65; str. 70, str. 73, str. 76, str. 80, str. 82 (zde dokonce 61,45 % Zn vs. 91,28 % Zn), str. 88, ...). Nikde není objasněno, jaký je vztah mezi 5hodinovou elektrolyzou (kdy byl „ukončen experiment“) a „reálnou elektrolyzou.
- Str. 59, obr. 25: Jak vysvětlit bod 2 h při nejvyšší proudové hustotě? Obdobně Str. 60, obr. 28, resp. 29: Jak vysvětlit bod 3 h při nejvyšší proudové hustotě při Ti(katoda) vs. Pt(anoda)? Nejde o experimentální chybu? Proč dochází k poklesu vyloučeného množství? Proč dochází k rozpouštění Zn, deponovaném na elektrodě? Stejně tak na elektrodách Ti (katoda) vs. Pt-Ti(anoda) (Obr. 31 a Obr. 32), Cr-Ni vs. Pt opět ano (Obr. 44 a Obr. 45).
Naproti tomu u Pt-vs. Cu tomu tak není (Obr. 38-41) nebo Zn-Fe vs. Pt (Obr. 46 a Obr. 47), Ti-Pd/Ti (obr. 50 - Obr.51), Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda) (Obr. 55 a Obr. 56) (ovšem zde není tak vysoká proudová hustota).
Na str. 97 a str. 99 je sice konstatováno, že se jedná o vliv parazitních jevů, přehřívání elektrolytu, ale toto vysvětlení není zcela dostačující a mělo by být studováno a diskutováno.
- Pokud je na anodě napařeno Au a v kontaminované vodě chloridy, vznikají rozpustné sloučeniny, které mohou být odstraňovány z povrchu. Nebylo toto pozorováno?

Shrnutí:

V práci postrádám cíle, hypotézu a následně jejich zhodnocení či diskusi. Tabulky ve výsledkové části by bylo možné nahradit přímo vícerozměrnými grafy. Vícerozměrné statistické zpracování dat naprosto chybí, i když je uvedeno v experimentální části. Zajímavé by bylo i ekonomické zhodnocení.

Kapitola 8 obsahuje přílohy, ale v textu práce na ně není žádný odkaz.

Velmi podrobně realizovaná literární rešerše (93 citací) poskytla autorce relativně dobré východisko pro následné experimenty. Dle mého názoru, veškerá použitá literatura byla řádně citována.

Práce shrnuje výsledky poměrně značného experimentálního úsilí. Je přehledně sepsána, její členění je odpovídající, i když místy připomíná spíše laboratorní deník, než závěrečnou

zprávu. Použité přístupy řešení problémů jsou však odpovídající a nelze principiálně nic namítat ani proti interpretaci výsledků, i když většinou se autorka omezuje na jejich pouhé konstatování.

Oceňuji objem vykonané experimentální práce.

Téma předkládané práce patří k vysoce aktuálním. Domnívám se, že cíl práce byl splněn a metodický přístup k řešení považuji za odpovídající. Jazyková i formální úroveň práce je zcela odpovídající běžným standardům kladeným na disertační práce v daném oboru.

Všechny uváděné poznámky a komentáře je možno považovat spíše za formální, doplňující a mají sloužit autorce k podpoře dalších vědeckých postupů. Celkově jsem nenalezl žádnou závažnou chybu, která by bránila úspěšnému přijetí této disertační práce.

Podle mého názoru, založeném na předložené disertační práci Ing Veroniky Kočanové, jmenovaná prokázala, že je schopna samostatné práce, prokázala dostatečné tvůrčí schopnosti v dané oblasti výzkumu a jsem přesvědčen, že její práce splňuje požadavky kladené na disertační práce v daném oboru. Tím podle mého splnila všechny předpoklady pro úspěšné přijetí disertační práce, a proto práci k obhajobě, po jejímž úspěšném absolvování, jí bude udělen akademický titul „Doktor“ (Ph.D.),

doporučuji.

Závěr

V disertační práci student prokázal tvůrčí schopnosti v dané oblasti výzkumu:

ANO

NE

Disertační práci doporučuji k obhajobě:

ANO

NE

Datum 20. 8. 2019


.....

Doc. Dr. Ing. Tomáš Navrátil

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.