

**Posudek na disertační práci Ing. Houdka**  
**Nanomateriály pro aplikace v letectví a kosmonautice**

Autor se v disertační práci zabývá přípravou a charakterizací anorganických nanočástic pro jejich aplikaci v letectví a kosmonautice. Disertace obsahuje podrobnou a pečlivě vypracovanou teoretickou část s dostatečným množstvím referencí k popisu současného stavu problematiky, včetně nejnovějších poznatků. Rovněž experimentální část je přehledně popsána.

Práce je rozdělena na 4 kapitoly popisující 4 typy anorganických nanočástic a jejich využití.

a) hydratovaný fosforečnan zinečnatý jako plnivo pro antikoroziční nátěr lehkých slitin, b) oxid zinečnatý pro použití jako piezoelektrické čidlo mechanického namáhání, c) chlorid rtuťný jako plnivo pro lepidla optických prvků z kalomelových monokrystalů a d) tři systémy kvantových teček pro využití v optoelektronice a na převod záření UV-VIS.

Ve všech případech byl studován způsob a podmínky syntézy a její optimalizace za účelem řízené tvorby nanočástic s dobře kontrolovanou morfologií a vlastnostmi. Připravené nanočástice byly podrobně charakterizovány řadou experimentálních metodik ke stanovení jejich složení, struktury a optických a termálních vlastností.

Antikoroziční nátěr na bázi epoxidu s hydratovaným fosforečnanem zinečnatým ve formě nanodestiček jako pigmentem vykazuje vysokou účinnost ochrany proti korozi. Jeho účinnost je vyšší než u komerčního plniva (Primer BR-127, USA), obsahujícího toxický Cr(VI).

Zajímavé výsledky přinesla syntéza a studium nanočástic oxidu zinečnatého, i přes neúspěch ohledně nefungujícího piezoelektrického čidla mechanického namáhání, a rovněž nový způsob syntézy nanočástic chloridu rtuťného.

Atraktivní částí disertace je kontrolovaná syntéza a studium chalkogenidových kvantových teček komplexního složení a vícevrstvé struktury. Byl aplikován nový způsob syntézy s využitím substituovaných thio- a selenomočovin. Systémy vykazují vysoké kvantové výtěžky fotoluminiscence v oblasti vlnových délek od modré až po červenou, umožňující převod (gama)-UV-VIS.

K práci mám následující připomínky a dotazy.

Str.16 Nanočástice. „3D (trojrozměrné) – do této kategorie spadají polykrystaly, kompozitní materiály a různé hierarchické struktury, jako jsou ježci („urchin-like“) nebo květy („flower-like“), s třemi volnými rozměry”.

Systém s třemi volnými rozměry obecně není nanočástice. Je třeba vysvětlit za jakých podmínek se jedná o 3D nanostruktury.

Obr.7 – byl by vhodný alespoň jednoduchý popis významu konstanty K33 na ose y

Str.27 “Z grafu vyplývá, že 1-3 a 3-3 kompozity (tj, takové, které tvoří jednorozměrné a trojrozměrné propojení částic) mají větší účinnost při nízkých koncentracích plniva [63]”.

Tato formulace není přesná. Podle obrázku je optimální rozmezí objemové frakce plniva 0.2-0.8.

Str.46 „Měření STEM připravených nanokrystalů bylo provedeno na stejném zařízení (jako SEM ? LYRA3 GMH od firmy TESCAN) ...”.

STEM se spíše měřil na modifikaci transmisního mikroskopu.

Výsledky SEM nejsou příliš průkazné.

str.57 “Kvalita dispergace byla sledována pomocí SEM (Obrázek 26). Pouhým okem byla viditelná sedimentace (čirá a zakalená strana)”.

To není z obrázku zřejmé.

str.61 Tab.6 Souhrn SEM snímků připravených kompozitů s využitím nano-ZnO

“Takto vysoké koncentrace vnášeného ZnO byly testovány s cílem zjistit, zda důvodem je malé množství nebo jak je patrné ze SEM snímků (Tabulka 6) nízký stupeň orientace jednotlivých tyčinek ZnO.”

Obrázky jsou příliš malé, takže nelze číst stupeň zvětšení, rozměry ani orientaci tyčinek.

Str.66 “..zvýšení teploty reakční směsi má za následek nežádoucí zvětšení průměru i délky jednotlivých jehlic  $Hg_2Cl_2$ , ale měla pozitivní vliv na snížení koncentrace reziduí v produktu, což bylo prokázáno měřením IR spekter (Obrázek 35)”.

Za tím účelem by bylo vhodné popsat IR pásy reziduí.

Str.70 “Cd-Zn-Se QDs syntetizované touto technikou jsou za standardních laboratorních podmínek dlouhodobě stabilní.”

Ovšem na obr.39a je zřejmý mírný pokles počtu nanokrystalů ve finálním vzorku  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se$  QDs. Jde o výsledek v rámci experimentální chyby nebo je nižší PL intenzita způsobena změnou teploty vzorku ?

Str.72. “S rostoucím obsahem Cd (v nanosystémech Cd-Zn-Se QDs) byl pozorován konzistentní nárůst mřížkového parametru” (Tabulka 8). Vzorek s nejvyšším obsahem  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Se}$  má i nejmenší  $E_g^{\text{opt}}$  (optická šířka zakázaného pásu) (Tabulka 10), odpovídající největším částicím. Tomu odpovídá i posun fotoluminiscenčního spektra do červené oblasti. (Obr.46a).”

S tím je však v rozporu experimentálně stanovená velikost krystalitů (vypočtená z XRD dat), která výrazně klesá u nejvyššího obsahu Cd. V tabulce 8 je odpovídající střední krystalická velikost nejmenší. Pokles rozměrů u tohoto vzorku je zřejmý i ze STEM na obr. 41.

Str.76 Obr.46b. Jak byla měřena závislost emise QDs na excitační vlnové délce budícího záření ?

V práci není srozumitelně popsáno co je vlnová délka budícího záření ? Absorpční maximum ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ), excitační vlnová délka ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) ?

Příklady v textu :

$\lambda_{\text{ABS}}$  (nízkofrekvenční hrana absorpčního spektra) - vlnová délka budícího záření.

Pro vzorek  $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Se}$  je  $\lambda_{\text{ABS}}=500\text{nm}$ , ovšem optimální emise je při  $\lambda(\text{excitační})=440\text{ nm}$ .

Obr.48 Optické vlastnosti  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Se}$  QDs připravených velkoobjemovou syntézou: emise při  $\lambda_{\text{exc}} = 445\text{ nm}$ , přičemž  $\lambda(\text{ABS}) = 500\text{nm}$  – budící záření ? Jak bylo realizováno ? Dále . fotoluminiscence (PL) ve spektrálním rozsahu 250–850 nm (Obrázek 53b) s použitím xenonové lampy (75 W) jako excitačního zdroje.

Tabulka 11 Velikost a optické vlastnosti částic core/shell/shell QDs. Poloha maxima absorpčního píku ( $\lambda_{\text{ABS}}$ ), excitační vlnová délka ( $\lambda_{\text{exc}}$ ), poloha maxima emisního píku ( $\lambda_{\text{em}}$ )

Str.77 “Dále je s poklesem obsahu Cd ve vzorku pozorován mírný nárůst Stokesova posunu. Stokesův posun pro  $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Se}$  a  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Se}$  QDs je 23,6 nm a 36,5 nm”.

Toto je nejednoznačné – posun kolísá a neroste lineárně

Pro potvrzení možnosti využití syntézy i pro velké objemy látek byly stanoveny optické vlastnosti. Výsledky jsou přesvědčivé. Přesto srovnáním Obr.47 a Obr.48 jsou zřejmé malé rozdíly spekter QDs z laboratorní přípravy a průmyslové. Posun maxim asi o 40 nm (je to v rámci experimentální chyby ?) svědčí o větších částicích. Proto by byla vhodná i jiná, např. morfologická, charakterizace materiálu.

str.85 “..časový vývoj nukleace a růstu absorpčních spekter  $\text{ZnSe}_{0.1}\text{S}_{0.9}$  QDs při 220 °C (Obrázek 56a), který vykazuje okamžitý výrazný červený posun. což naznačuje okamžitou nukleaci v okamžiku, kdy byla reakční směs umístěna do Woodovy kovové lázně zahřáté na danou teplotu (křivky č. 4 Obrázek 56a,b). Další červený posun naznačuje probíhající růst nanokrystalů.”

Ovšem emisní spektrum (Obr.56b) vykazuje modrý posun v důsledku rozklad komplexů, jak je popsáno dále v textu.

V práci jsou některé formální nedostatky

V textu jsou opakovaně špatně uvedena čísla obrázků, tabulek a příloh, zřejmě v důsledku pozdějších úprav textu.

Str.22 V rovnici 1 chybí definice poměru podélnosti  $a$  – je uvedena až v pozdějším textu.

“Odvození této rovnice je součástí přílohy B” – jedná se o přílohu A.

V rovnici jsou parametry  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_f$  a  $\epsilon_0$  označeny jako permitivity. Vhodnější je permeabilita.

Str.48 Ramanova spektroskopie je popsána v experimentální části, ale v práci nebyla využita.

Str.55 Chybí odkaz na obr.22

Str.57 “Detailní EDX analýza lomu je uvedena v Příloze C na str. 118”.

EDS sken je v příloze B na str.108

Str.58 „Výsledky zrychlených korozních testů jsou uvedeny v samostatné Příloze D na str. 119”.

Výsledek zrychlených korozních testů na připravený ..? je v příloze C na str.109

Str.68 “Tento katalyzátor jsme úspěšně nahradili tetraethylamonium bromidem (Obrázek 35, krok 1)”, Je to Obr.37

“NMR spektra  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  potvrzující strukturu jsou uvedena v příloze C”. Je to příloha E

“ $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{77}\text{Se}$  NMR spektra potvrzující strukturu jsou uvedena v příloze D”. Je to příloha F

“Vlastní syntéza (Z)-1-hexyl-3-(oktadec-9-enyl)selenomočoviny byla provedena ve 3. kroku (Obrázek 35)”. Je to obr.37

“ $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{77}\text{Se}$  NMR analýza (viz. Příloha E, NMR spektra)”. Je to příloha F

Obr.49 je vynechán

Str.84 , Obr.55b-i – pyramidální tvar nanokrystalů ? Z obr. není zřejmý tvar.

Str.85 Podle tvaru křivek 1 až 3 v Obrázku 55b - má být Obr.56b

Str.86 Na obr. 56b je zobrazen Zn 2p s vysokým rozlišením (HR) – má být obr.58b

“Bylo prokázáno, že s rostoucí teplotou nukleace a růstu ZnSe<sub>0.1</sub>SO<sub>0.9</sub> QDs dochází v důsledku postupného nárůstu velikosti krystalitů k červenému posunu absorpční hrany (Tabulka 8, Obrázek c-j).” Je to tabulka 13 a obr.56c-j

Uvedené připomínky nijak nesnižují úroveň doktorské disertační práce. Závěrem lze konstatovat, že práce splnila svůj cíl. Má dobrou stylizační i odbornou úroveň. Mírným nedostatkem v celkovém hodnocení je slabší publikační činnost disertanta. Jako první autor vystupuje pouze ve 4 konferenčních příspěvcích. Jaký byl podíl disertanta v publikacích, kde je členem velkého kolektivu spolupracovníků ?

V disertaci však autor prokázal schopnost samostatného vědeckého výzkumu. a vzhledem k tomu, že vyhověl kritériím kladeným na doktorské disertační práce, doporučuji práci k obhajobě.

6.3.2024

RNDr. Libor Matějka, DSc.