

## Oponentský posudek disertační práce

Název disertační práce: **Štúdium sorpcie technecistanu na uhlíkatých materiáloch**

Autor: **RNDr. Martin Daňo**

Pracoviště: **Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze**

Oponent: **Ing. Ota Fišera, PhD., Popeláková 12, Brno, 628 00**

Disertační práce „Štúdium sorpcie technecistanu na uhlíkatých materiáloch“ se podrobně zabývá sorpcí široce využívaného a významného radionuklidu  $^{99m}\text{Tc}$  na uhlíkatých materiáloch. Vzhledem k nepřehlednému množství forem uhlíku se mohlo jednat o nejjednodušší a nejstarší známé sorbenty typu aktivní uhlí až po nejmodernější 2D nebo 3D nanomateriály, typu grafen nebo nanotrubičky. Autor se formám uhlíku věnuje a konkretizuje zaměření práce na pyrogenické uhlíkaté materiály, tedy aktivní uhlí a biouhlí. Zdánlivá jednoduchost těchto materiálů byla oponentovými vyvrácena úvodními kapitolami, které popisují množství prekurzorů pro přípravu těchto materiálů i množství následných uprav a způsobů aktivace. A zejména pak výčtem použitých analytických metod použitých pro charakterizaci těchto materiálů.

Výčet citované literatury, kde jsou ve velké míře zastoupeny současné odborné publikace, i výčet citací, jako reakcí na publikované práce, ukazuje, že je danému tématu věnována celosvětová pozornost, možná ne aktuální ale stálá pozornost. Hledání nových sorbentů, lepších, selektivnějších, poréznějších, levnějších atd., je nekonečný pohon neustálého vývoje a výzkumu v této oblasti. Zvláště ve spojení s takto významným radionuklidem, jako je  $^{99m}\text{Tc}$ . Jeho široké využití znamená i širokou potřebu sorpčních materiálů pro přípravu generátorů, separaci anebo čištění radioaktivních odpadů. Autor zmiňuje a částečně se mu i věnuje další aplikaci, a to jako jednu z mnoha bariér hlubinného uložení. V multikomponentním složení vysoceaktivního radioaktivního odpadu je nutné věnovat pozornost i méně zastoupeným, a sice aniontovým formám uložených radionuklidů. Studium forem Tc v roztoku, tedy jeho speciace, je další aspekt oponované práce, který je možné vyzdvihnout, neboť speciace studovaných radionuklidů je často opomíjenou záležitostí.

Tím se dostávám k tomu, že práce popisuje všechny aspekty sorpčního systému, jak vodnou fázi a už zmiňovanou speciaci Tc, tak i pevnou fázi, tedy sorbent, který je charakterizován mnoha dostupnými fyzikálně-chemickými metodami (XRF, XRD, IČ spektroskopie,

elektronová mikroskopie, potenciometrie, průnikové křivky). Souhrnné výsledky zmiňovaných metod využil autor k modelovému popisu reakčního mechanismu sorpce technecianu na aktivním uhlí. Stejně komplexně, jako fáze samostatně, byla studována i vzájemná interakce fází. Byly provedeny všechny typy experimentů potřebné pro popis sorpčního chování daného systému – stanovení procenta sorpce v závislosti na pH vodné fáze, závislost sorpce na čase, sorpční izotermy, průnikové a eluční křivky. Experimentální část práce spolu se získanými výsledky a s úvodními obecnými kapitolami o vlastnostech uhlíkatých materiálů a o techneciu poskytují ucelený obraz o problematice sorpce Tc na aktivním uhlí.

Kromě už zmíněného stojí za vyzdvižení i množství testovaných materiálů, kterých bylo „nespočetně“, neboť nikde není uveden jejich kompletní seznam. Každopádně referování obrazových výsledků pro cca 12 sorbentů je nelehký úkol, s kterým si autor výborně poradil. Souhrnné obrázky na 3 strany shledávám, přes prvotní zděšení, nakonec velmi praktickými. Zde si dovolím první výtku a to je, ani ne tak k velikosti obrázků, která je dána jejich počtem, ale k velikosti vnesených bodů a rozlišování datových řad pouze barevně a nikoliv i tvarem bodu. V tištěné podobě bylo studium těchto grafů pro oponenta velmi obtížné. Zachránilo to přiblížení elektronické verze práce na 500 %.

Nakonec je nutné vyzdvihnout i počet odborných publikací souvisejících s touto disertační prací publikovaných v zahraničních impaktovaných časopisech. Přílohou práce je celkem 5 publikací, což svědčí o rozsahu předkládané práce. Už zmiňované četné reakce na publikované články svědčí o vědeckém významu a přínosu této práce.

Přestože je předkládaná práce celkově dobře sepsaná a provedená, bylo nalezeno několik nedostatků, které vzhledem k rozsahu práce nepřesahují únosnou mez. Vzhledem k tomu, že je práce psaná v cizím jazyce, jazyková korektura proběhla formou připomínek zaslaných autorovi ke zvážení. Připomínky k předkládané práci bych rozdělil do dvou skupin. Konstatační připomínky, které oznamují zjištěné skutečnosti, nebo vyjadřují můj osobní názor. Na tyto připomínky není nutné nijak reagovat. Druhou skupinou jsou připomínky vyžadující reakci, které shrnují nalezené nesrovnalosti, a prosím o jejich uvedení na pravou míru.

Konstatační připomínky:

- Důrazně doporučuji číslovat rovnice (chemické i matematické) jednou konsistentní řadou v celé práci. Nevím proč číslování rovnic končí číslem (62) na straně 60 a pokračuje číslem (18) na straně 80.
- V bibliografickém záznamu na str. 3 a 4 je špatně uveden název práce. Píše se o sorpci technecia místo o sorpci technecianu.



- V seznamu obrázků a tabulek na str. 9 a 10 Obr. 2.20 a Tab. 2.20 mají neúplný název.
- Na straně 20 se mluví o energii mikrovln, ale následuje údaj ve wattech, které nejsou jednotkou energie.
- Na straně 26 reakce  $^{100}\text{Mo}(p,d)^{99m}\text{Tc}$  nesplňuje zákon zachování náboje, vzniká  $^{99}\text{Mo}$ .
- Na straně 44 a jinde citovaná literatura Roy (1991) není uvedena v Seznamu použité literatury.
- Doporučil bych povýšit kapitolu 2.2 Výsledky a diskuze o úroveň výš. Zabránil to používání 5 úrovní nadpisů.
- Kapitola 2.2.1 mi přijde zbytečně krátká nebo spíše stručná. Doporučil bych ji sloučit s jinou kapitolou, nebo spíše rozšířit o další poznatky z přípravy sorbentů, kterých muselo být určitě víc než na 2 řádky.
- Obecně, ale na str. 53 nejvýrazněji – identifikaci dodavatele chemikálie, při každém jejím výskytu v textu považuji za zbytečnou, tabulka 2.2 se tím stává nepřehlednou. Bývalo dobrým zvykem sepsat všechny chemikálie do jedné kapitoly.
- V kapitolách Seznam použité literatury (str. 111) a Seznam publikací (str. 194) jsou použity různé vzorce pro tvorbu bibliografického záznamu.

Připomínky vyžadující reakci:

- Větší množství nesrovnalostí bylo nalezeno ve vzorcích a označeních veličin. Nebudu zde všechny podrobně vyjmenovávat, autor je má k dispozici a prosím o jejich kritické zhodnocení (včetně možnosti, že oponent rovnice špatně pochopil).  
Jedná se o rovnice (13), (14), (30), (31), (33), (37), (40) a (52).  
Konkrétně prosím o definici veličin  $V_i$  a  $V_0$ , které jsou obě v práci definovány jako „celkový objem kvapalnej fázy“. A v souvislosti s tím prosím o vysvětlení vzorců (12)–(14).
- Na straně 45 je uvedeno „ $\text{BF} = 100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ “, čo zodpovedá pomeru tuhej ku kvapalnej fáze 1:4.“. Je to správně?
- Na str. 49 a jinde je odkaz na špatnou Tab. 2.14 (str. 82). Správně je Tab. 2.15 (str. 86)?
- Na str. 64 je uvedena hodnota  $R_p = 1 \text{ nm}$  na základě Obr. 2.7. Vrchol výrazného píku se mi zdá být spíše na hodnotě  $R_p = 2 \text{ nm}$ . Co je správně?
- Prosil bych vysvětlit rozdíly mezi spektry XRD uvedenými na Obr. 2.10 a na Fig. 4 v Publikaci I.
- Na straně 84 je uveden rozdíl redox potenciálu Eh Zobelova roztoku vůči SVE 530 mV, v experimentální části na str. 43 je uvedeno 430 mV. Která hodnota je správná? Toto přičítání odčítání potenciálů bych prosil stručně vysvětlit.

- Na straně 85 je popsáno neočekávané chování sorbentů BC-B a BC-C, bylo by možné toto chování vysvětlit na základě titračních experimentů, které nebyly u těchto vzorků provedeny?
- V Tab. 2.15 (str. 86) je pro AC-F uvedena hodnota R 98,2 % a  $D_g$  5 568 ml/g, pro AC-G R 99,6 %, tedy větší, ale hodnota  $D_g$  je 4 625, tedy menší. U ostatních hodnot platí očekávaná přímá úměra mezi R a  $D_g$ . Čím je zmíněná anomálie způsobena?
- Na str. 92 v Tab. 2.17 je pro  $TcO_4^-$  uvedena jako jedna z hodnot entalpie hodnota 205 kJ/mol s odkazem na Publikaci III. Pouze v Publikaci III je tato hodnota uváděna pro  $TcO_4^-$ , ale bez uvedení zdroje. Kdežto v ostatních Publikacích I, II, IV je tato hodnota uvedena u aniontu  $ClO_4^-$  a podpořena citacemi zdroje. Co je správně?
- Na Obr. 2.23 (str. 102) se rozcházejí experimentální data pro sorbent AC-Bi na levé a pravé straně obrázku. Jaký je důvod?
- Co vedlo autora k myšlence, že zvýšení průtokové rychlosti zlepší sorpční vlastnosti systému, jak je zmiňováno na straně 110. Proč nebyl naopak průtok snížen?
- Na závěr obecný dotaz. Několikrát je v práci zmíněna možnost použití sorbentu Tc pro přípravu generátoru  $^{99}Mo$ - $^{99m}Tc$ . Jak by to fungovalo? Obvykle se v generátoru sorbuje mateřský radionuklid a dceřinný produkt se eluuje.

Ještě jedno doporučení na úplný závěr. V práci postrádám diskusi nad konečnými výsledky experimentů a jejich srovnání s podobnými údaji z odborné literatury. Například, porovnání sorpčních kapacit, hmotnostních rozdělovacích koeficientů, diskuze nad mechanismem sorpce. Některé zmínky v tomto směru jsou v úvodní části, ale pro čtenáře je těžké si to pamatovat a přeskakovat. Stejně tak bych uvítal v závěru zhodnocení, co vyplývá z výsledků pro budoucí experimenty. Jestli byl mezi testovanými sorbenty některý vhodný pro praktické využití, nebo byla prozkoumána slepá větev a hledání ideálního sorbentu pokračuje?

Nicméně vědecký přínos celé práce je nepopíratelný a cíle práce, tak jak jsou vytyčeny v kapitole Úvod, byly nadmíru splněny. Na základě všech předložených výsledků doporučuji tuto disertační práci k obhajobě.

V Brně, 30. 11. 2020

Ota Fišera