

Review of the doctoral thesis of Simon Cousy “Preparation and Study of Simonkolleite and Zinc Oxide from Aqueous Precipitation of Zinc Chloride”

Simon Cousy's work deals with the possibilities of economically efficient evaluation of recycled zinc chloride by converting it to zinc oxide or simonkolleite, which has a layered structure and can form nanoparticles similar to clay particles. This structure is used for its catalytic capabilities such as ultraviolet light absorber, corrosion inhibitor, etc. In addition to the preparation of nanoparticles themselves and their characterization, the preparation of nanocomposite from prepared epoxy matrix particles, including the addition effect, is described. nanoparticles.

The work has a traditional division into the theoretical and experimental part and part of the result and discussion of the results.

The theoretical part of 25 pages deals with nanocomposites, methods of preparation of ZnO and LDH particles, possible applications and describes various physico-chemical methods used in evaluation of synthesis results and product characterization. This section describes everything about the work itself, and it is a pleasure to say that it is quite clear and concise. However, I would like to make two comments on this part: The first concerns terminology. the term three row mill is most probably not used, there is only two row mill. And the second - I wonder why the author almost literally repeats about twelve lines of text on page 20 again on page 22. I think It could be carried out by just referring to the page.

The experimental part then describes in more detail the methods of synthesis used and more specifically the individual physico-chemical methods of characterization and the resulting product. It is also mentioned the preparation of nanocomposites, the evaluation of corrosion efficiency and the possibility of stabilizing the dispersion of simonkolleite by means of an organic solvent – here butanol.

In this section, on page 44, are described two identical experiments with only a different amount of starting materials. Was it necessary to repeat the description literally again?

Results and discussion

The results of the above experiments are presented and discussed in this chapter. To this section, I would like to ask about the Composite Preparation section:

- 1) Just one concentration of nanoparticles in the epoxide resin was tested?
- 2) Did not the dispersion process partially lead to a damage of particles? Was it tested in some way?

Formally, I do not dare to evaluate the work, because I am no expert in English. I can only state that occasional errors, if I can assess them, occur. In my opinion, Simon Cousy has proven his creative abilities in the field of research and work fulfills all the requirements for dissertation in the field. I recommend the dissertation for defense.

Pardubice 9.4.2019



Ing. Vladimír Špaček, CSc.



Oponentní posudek na dizertační práci

MSc. Simona Cousyho : Preparation and study of simonkolleite and zinc oxide from aqueous precipitation of zinc chloride

Dizertační práce se zabývá syntézou a charakterizací simonkolleitu a oxidu zinečnatého. Autor úspěšně optimalizoval přípravu příslušných nanočástic metodou mokrého srážení hydroxidem sodným z roztoku chloridu zinečnatého. Přínosné jsou zejména výsledky studia mechanismu celkové syntézy a objasnění vlivu parametrů syntézy na výsledný produkt. Tematika je aktuální vzhledem k velmi širokému uplatnění ZnO v mnoha oblastech aplikací.

Práce zahrnuje velmi podrobnou a dobře zpracovanou teoretickou část a přehledný popis experimentální části. V kapitole Výsledky a diskuse autor popisuje několik způsobů přípravy a diskutuje mechanismus syntézy. Podmínkami přípravy lze regulovat rovnováhu v systému a velikost krystalitů částic. Připravené nanočástice ZnO a/nebo simonkolleitu byly pak testovány pro možné aplikace jako fotokatalyzátor, antikoroziční činidlo nebo jako ztužující nanoplňivo do polymerní matrice

K práci nemám zásadní výhrady, pouze následující dotazy a připomínky.

Obr.15 Interpretace morfologie z AFM obrázku není zřejmá. Podle AFM scanu se zdají být rozměry částic v rozmezí 1-3 μm , což je o řád větší než v textu uváděné 50-400 nm. Rovněž stanovení tloušťky 2-5 nm je sporné. Pro takovéto rozměry by byly vhodnější scany o větším rozlišení.

Str.58 Kinetika tvorby simonkolleitu/ZnO byla sledována pomocí XRD. Při této analýze je však zohledněna zejména krystalická fáze a je zanedbána možnost tvorby amorfních produktů a tím i eventuálně jiný mechanismus.

Str.64 ... prodloužení času míchání „increases crystallinity of the product“. Je tím méně stupeň krystalinity (versus amorfni fáze) nebo pouze velikost krystalitů ?

Str.65 Morfologie. Tloušťka desek simonkolleitu je ovlivněna konečným pH a je regulována rovnováhou mezi rozpouštěním a opakovaným srážením. Přitom je však nutno vzít v úvahu, že vliv má také zrání roztoku při míchání, neboť s rostoucím časem velikost krystalů roste. Nutno tedy srovnávat systémy se stejnou dobou zrání.

Str.93 V Tab.12 uvedena hodnota $T_g=61$ a 63°C pro epoxidovou síť a kompozit. Podle obrázku 36, se však T_g zdá být $\sim 45^\circ\text{C}$.

Epoxidový kompozit, obsahující modifikovaný simonkolleit, vykazuje zlepšenou dispergaci nanoplňiva v matrici ve srovnání s nemodifikovaným vzorkem (Obr.36). Ovšem SEM obrázky (Obr.37) ukazují, že nedochází k exfoliaci vrstevnaté nanočástice a možná ani ne

k interkalaci. Částice je tedy navázána na epoxidovou síť, ale aktivní povrch se asi nezvětšuje. Bylo by zajímavé srovnat výsledky DMA kompozitu s modifikovaným a nemodifikovaným simonkolleitem, čímž by se rozlišil klasický efekt plniva (strain amplification) a interakce se sítí (reakce epoxy-NH), vedoucí ke snížení pohyblivosti řetězců a zvýšení síťové hustoty.

Str.94 Po 3 dnech extrakce v toluenu epoxidová síť i kompozit obsahující 5% modifikovaného simonkolleitu ztrácí strukturní integritu. To je velmi zvláštní a zasluhovalo by vysvětlení.

Některé formální nedostatky:

Str.54 Od této stránky je číslování schémat posunuto o 3 jednotky vzhledem k popisu v textu.

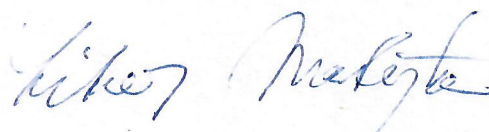
V textu je často používáno značení experimentů n° x. Pro lepší přehled by bylo vhodné uvést v experimentální části tabulku těchto experimentů a příslušné složení směsí

Str.57/3.ř vzorek no°1 má složení OH/Zn=0,1, nikoliv Zn/OH=0,1.
Str.93 Na obr. 36 je v textu omylem uveden odkaz (obr.38).

V práci byly získány zajímavé a důležité poznatky, i přes částečný neúspěch v aplikacích syntetizovaných nanočástic, jako je fotokatalytický efekt nebo antikorozivní vlastnosti. Cíle bylo dosaženo, byl vyvinut jednoduchý způsob přípravy nanočástic simonkolleitu/ZnO za mírných reakčních podmínek bez použití surfaktantu a byl objasněn mechanismus tvorby nanočástic. Použité jako plnivo mají tyto částice ztužující efekt na epoxidovou matici a výrazně zvyšují modul v kaučukovitém stavu i při malém obsahu simonkolleitu.

MSc. Simon Cousy prokázal schopnost samostatné tvůrčí činnosti a vzhledem k tomu, že vyhověla kritériím kladeným na doktorské disertační práce, doporučuji práci k obhajobě.

V Praze 3.4.2019



RNDr. Libor Matějka, DSc.

Report on PhD. Thesis „Preparation and study of simonkolleite and zinc oxide from aqueous precipitation of zinc chloride“by M.Sc. Simon Cousy

PhD thesis written by MSc. Simon Cousy is devoted synthesis and characterization of nanosize ZnO and/or simonkolleite (zinc hydroxide chloride) with deeper view on the reaction parameters, which significantly influence type and properties of final product. At the end of work are also touched possible applications of these materials in various fields.

From the formal point of view the thesis organization is standard and thus acceptable. What decreases the quality of the thesis and makes for reader difficulties is fact that there is clash/shift in references on equations. Starting from Chapter 3 Results and discussion one must “add” constant “3” to reference used in the text to find right equation which author refers on.

Now some comments to experiments and results

For synthesis author used two simple, cost-effective wet precipitation methods, both starting from ZnCl₂.

The first synthesis consisting in precipitation of ZnCl₂ with NH₃ followed by oxidation by H₂O₂ resulted in preparation of ZnO₂ instead of required ZnO and/or Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O. Here I can not agree with author statement “that H₂O₂ most likely further oxidized Zn²⁺ into Zn⁴⁺”!!! I will appreciate when author will present during his defense right chemical name of this compound and how it is with oxidation states of atoms. Did author do some studies of prepared ZnO₂ particles size? Nanosize ZnO₂ has many practical applications and such simple method of preparation would be very useful....

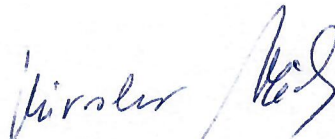
Second synthesis, precipitation in presence NaOH or KOH resulted in preparation of required materials. As this method allows yielding of both ZnO and simonkolleite author made many experiments to find out precipitation mechanism of these reactions and thus to have under control synthesis of specific product with sufficient yield and given size of individual particles.. This part of PhD thesis I see as the most valuable as it offers deeper view on real mechanisms of reactions which proceed in reaction mixture. The attempt to increase dispersion stability of ZnO and simonkolleite in water using butanol was also put forth. Only slight improvement of the dispersion stability was found in the case of simonkolleite, it did not prevent aggregation of the ZnO nanoparticles. Given explanation is acceptable, author could propose another suitable chemical which could be more efficient.

As mentioned at the very beginning, the possible application of both products. Photocatalytic activity of synthesized ZnO was confirmed and simonkolleite seems to be suitable as anticorrosive agent after intercalation of phosphates and thermal conversion into ZnO. Finally, some polymeric composites were prepared from simonkolleite particles and their properties were evaluated. Results gave evidence that simonkolleite has a potential for barrier effect in polymeric composites. But these possible applications will require further, deeper studies to be done.

Conclusion

Certainly I can declare that PhD thesis written by M.Sc. Simon Cousy satisfied conditions required by FCHT University of Pardubice for PhD thesis. As he published his results in 2

articles with IF, in 1 reviewed paper and in 9 contributions at international and national conferences I have pleasure to recommend his doctoral thesis to defense.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Miroslav Vlček', written in a cursive style.

Miroslav Vlček