

OPONENTSKÝ POSUDOK

Doktorandskej dizertačnej práce

- téma: **SYNTÉZA A STUDIUM SMĚSNÝCH OXIDICKÝCH PIGMENTŮ**
- doktorand: **Ing. Ján VEČEŘA**
- školiace
pracovisko: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra anorganické
technologie
- oponent: doc. Ing. Beatrice Plešingerová, CSc., Katedra keramiky, Hutnícka fakulta,
Technická univerzita v Košiciach

Vývoj chemicky a termicky stálych pigmentov pre organické spojivové bázy a glazúry má svoje opodstatnenie, zvlášť ak je zameraný na elimináciu zdraviu škodlivých zložiek v ich zložení. Práca predložená k obhajobe Ing. J. Večeřom, študuje prípravu a vlastnosti pigmentov typu $Ti_{1-3x}Cr_xM_{2x}O_{2+\delta}$, kde M zastupuje Sb / Nb / W.

Názov práce, **SYNTÉZA A STUDIUM SMĚSNÝCH OXIDICKÝCH PIGMENTŮ**, je koncipovaný veľmi obsírne, zahŕňa nespočet sústav, ktoré je možné študovať. Z obsahu práce ale vyplýva, že doktorand sa rozhodol pre štúdium rutilových pigmentov dopovaných variabilným množstvom Cr a Sb, Nb a W, a to z dôvodu zníženia ekologickej záťaže, ktorú predstavuje Sb.

Práca je klasicky členená (Úvod, Teoretická časť, Experimentálna časť, Výsledky a diskuze, Záver). V zmysle názvu práce je pojatý aj úvod a niektoré state teoretickej časti práce. Nakoľko ciele práce nie sú v úvode, ani v závere teoretickej časti explicitne stanovené, je dosť ťažko sa koncentrovať na informácie sprostredkované v úvodných kapitolách teoretickej časti.

Predmetom experimentálnej časti je štúdium vplyvu východiskových prekursorov (anatas, anatasová pasta, oxid-síran titaničitý a pasta tetratitaničitanu disódneho) na syntézu a vyfarbovaciu schopnosť pigmentov s variabilným zastúpením Cr-Sb, Cr-Nb a Cr-W syntetizovaných pri teplotách od 850 do 1150 °C. Výsledky sú obsírne diskutované. Doktorand podrobne posudzuje vplyv jednotlivých substituentov (Sb, Nb a W) na finálnu farbu pigmentu, ktoré testuje v spojive - akrylátovom laku a transparentnej bezolovnatej glazúre. Dôležitým doplnkom tejto kapitoly je posúdenie veľkosti častíc pigmentov, ich dispergovateľnosť (hodnotenie elektrokinetického potenciálu), analýza zastúpenia fáz v pigmentoch a termická analýza pripravených reakčných zmesí.

Doktorand odvedol veľký kus práce v oblasti **syntézy a štúdia zmesných oxidických pigmentov sústavy Ti-Cr-(Nb, Sb, W)-O**. Vykonal veľký počet experimentov, výsledky

spracoval a popísal a podujal sa na ich vysvetlenie. Prehľadná sumarizácia najdôležitejších výsledkov v závere práce, konštatovanie predností a nedostatkov pripravených pigmentov svedčí o prehľade a odbornosti doktoranda v tejto problematike. Nakoľko získané výsledky sú aj v závere zdôvodňované a vysvetlenia sú podložené literárnymi zdrojmi, záver pôsobí trochu ako diskusia.

K výsledkom uvedených v práci mám nasledujúce otázky:

- *Zaujímala by ma reprodukovateľnosť prípravy pigmentov (farebný odtieň, fázové zloženie, zrnitosť pigmentov). Bola aspoň v jednom prípade zopakovaná syntéza s rovnakým množstvom, prípadne vo väčšom meradle? (Sú výsledky opakovanej syntézy - odtieň, zrnitosť, pomer fáz v zhode?)*
- *V práci bolo konštatované, že sa jedná o viacfázové pigmenty a počet fáz má vplyv na čistotu a sýtosť farebného odtieňa. Dá sa zmenou doby syntézy pozitívne ovplyvniť množstvo a veľkosť kryštálov fáz, nositeľov chromofórovej zložky?*

Dovolím si požiadať o vysvetlenie:

- *(str. 118) „in situ syntéza pigmentu během glazování keramického střepeu (po dobu 1 hod. při max. teplotě 1200 °C) s pětiminutovým nanášením. Ako je myslené 5 min. nanášanie pri glazovaní?*

Dizertačná práca je na dobrej odbornej úrovni a práca prináša nové poznatky. Časť výsledkov svojej práce Ing. J. Večeňa už prezentoval vo vedeckých a odborných časopisoch a na konferenciách. Verím, že po úspešnej obhajobe, Ing. J. Večeňa spracuje aj ostatne, ešte nepublikované výsledky do prehľadnej formy a sprostredkuje ich odbornej verejnosti.

Práca predložená k obhajobe spĺňa podmienky stanovené v „Studijním a zkušebním rádu Univerzity Pardubice“. Prácu odporúčam k obhajobe v študijnom programe P2832 Chemie a chemické technologie, obor Anorganická technologie.

Košice, 13.7.2014


doc. Ing. B. Plešingerová, CSc.

Technická univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta, Katedra keramiky
Park Komenského 3, 040,02 Košice

Oponentský posudek disertační práce ing. Jana Večeři

„Syntéza a studium směsných oxidických pigmentů“

V předložené disertační práci se autor, Jan Večeřa, navazuje na dlouhodobý výzkum na Katedře anorganické technologie FChT Univerzity Pardubice a zabývá velice aktuálním problémem, přípravou rutilových pigmentů typu $Ti_{1-3x}Cr_xM_2O_{2\pm\delta}$, které by mohly nahradit v současné době již zakázané, ekologickým normám nevyhovující pigmenty pro vybarvování keramických hmot, nátěrových hmot i plastů. Cílem práce bylo navrhnout, ověřit a rozpracovat podmínky přípravy těchto pigmentů, zhodnotit jejich barevnost a aplikační schopnosti pro vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.

V první části práce autor připravil klasickou keramickou metodou založenou na syntéze v tuhé fázi pigmenty $Ti_{1-3x}Cr_xM_2O_{2\pm\delta}$, kde $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ a 0.50 a M jsou nábojově kompenzující prvky Sb, Nb a W. Vycházel přitom ze čtyř zdrojů titanu: oxidu titaničitého typu AV-01 (ananas), hydratované ananasové pasty, oxidu-síranu titaničitého typu VKR 611 a hydratované pasty tetratitaničitanu disodného.

V druhé části práce autor aplikoval připravené pigmenty do organického pojivového systému v plném tónu a do transparentní bezolovnaté keramické glazury. Barevné vlastnosti pigmentů hodnotil v závislosti na použitém nábojově kompenzujícím prvku, koncentraci dopujícího prvku, výchozích surovinách titanu a teplotě výpalu (850, 900, 950, 1000, 1050, 1100 a 1150°C).

Ve třetí části práce autor proměřil velikost částic připravených pigmentů a tyto výsledky zhodnotil z hlediska aplikace do keramických glazur. Dále změřil elektrokinetický potenciál, který je parametrem určujícím stabilitu pigmentových disperzí, pro všechny pigmenty připravené z ananasové pasty. U pigmentů připravených oxidu titaničitého AV-01, oxidu-síranu titaničitého a pasty tetratitaničitanu disodného určil pomocí rentgenové difrakční analýzy přítomnost jednotlivých fází a tím i podíl nezreagovaných oxidů nábojově kompenzujících prvků. Procesy probíhající při tvorbě pigmentu studoval pomocí simultánní TG/DTA analýzy výchozích sloučenin titanu a reakčních směsí pigmentů obsahujících jako nábojově kompenzující prvek niob pro $x=0,05$ a $0,30$ a všechny čtyři zdroje titanu.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Reakcí v tuhé fázi byly připraveny nové rutilové pigmenty typu $Ti_{1-3x}Cr_xM_2O_{2\pm\delta}$.
2. Byly změřeny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému a keramické glazury. Byla změřena distribuce velikosti částic, která je důležitá z hlediska jejich aplikace a elektrokinetický potenciál, jako parametr stability pigmentových disperzí.
3. Získaná data byla zhodnocena v závislosti na obsahu dopujících prvků a teplotě výpalu, na použité výchozí sloučenině titanu a na použitém nábojově kompenzujícím prvku.

Práce je rozsáhlá jak počtem připravených pigmentů tak i množstvím experimentálních výsledků a její výsledky jsou přehledně uspořádány. Bylo připraveno a proměřeno 504 rutilových pigmentů. Obsáhlá je i publikační činnost autora. Je autorem a spoluautorem 5

publikací v mezinárodních časopisech a 25 příspěvků na konferencích. Práce je významným přínosem pro technologii výroby anorganických pigmentů, neboť připravené pigmenty mají zajímavé barevné vlastnosti v organickém pojivovém systému i keramické glazuře a mohou tedy nahradit ekologicky nepřijatelné pigmenty. Pro jejich komerční využití je potřebný další výzkum jejich aplikačních vlastností, ale to představuje další časově náročná měření a proto nemohl už být součástí této disertační práce.

K výsledkům uvedeným v práci mám jednu malou připomínku. Při hodnocení výsledků rentgenové difrakční analýzy je uvedeno, že se u pigmentů s Sb se objevují píky s nízkou intenzitou při nižších teplotách výpalu, naopak Nb-dopované pigmenty vykazují nízkou intenzitu píků spíše u vyšších teplot. Mohl by autor vysvětlit, co tím chtěl vyjádřit? Předpokládám, že to znamená přítomnost dalších fází v nízké koncentraci.

Ing. Jan Večeřa prokázal schopnost samostatně vědecky řešit zadané téma a srozumitelně interpretovat dosažené výsledky. Práce vyhovuje požadavkům kladeným na disertační práci a proto doporučuji její přijetí k obhajobě.

Pardubice 8.7.2014



Ing. Milan Vlček, CSc.
Společná laboratoř chemie
pevných látek ÚMCH AV ČR v.v.i. a UP
Studentská 84
532 10 Pardubice




Posudek disertační práce „**Syntéza a studium směsných oxidických pigmentů**“
vypracovanou ing. Janem Večeřou.

Předložená disertační práce se zabývá studiem rutilových pigmentů typu $Ti_{1-3x}Cr_xM_{2x}O_{2+8}$, které lze využít jako ekologicky přijatelné keramické pigmenty pro vybarvování glazur a smaltů, dále nátěrových hmot, plastů a také jako antikoroziní pigmenty. Práce je velmi rozsáhlá, má 176 stran + 41 stran přílohy. Skládá se z 5 kapitol: Úvodu, Teoretické části, Experimentální části, Výsledků a diskuse a Závěru. Lze říci, že rozbor současného stavu problematiky disertační práce je na velmi dobré úrovni a použité metody řešení se jeví jako odpovídající z hlediska získání nových poznatků v oboru. Po obsahové ani formální stránce práci nelze mnoho co vytknout. Snad jen rozsah disertační práce, myslím si, že disertant mohl některé pasáže vypustit, nebo alespoň výrazně zestručnit a umístit je do části příloh.

Téma práce je aktuální, práce je vypracována na soudobé úrovni přípravy a charakterizace pigmentů. Disertant připravil velké množství materiálů, které následně charakterizoval řadou technik jako měření barevnosti, velikosti částic, elektrokinetického potenciálu, dále pak RTG analýza a simultánní TG/DTA termální analýza. Tím bylo získáno velké množství parametrů detailně charakterizující připravené pigmenty. Ocenění zasluhuje skutečnost, že dílčí výsledky byly průběžně publikovány a prezentovány na konferencích. Disertant je autorem či spoluautorem 5 publikací v recenzovaných impaktovaných časopisech a více než 20 příspěvků na národních a mezinárodních konferencích. Díky tomu lze říci, že velká část disertace již prošla připomínkovým řízením spojeným s přijetím jednotlivých částí k publikaci v příslušných časopisech.

K práci nemám žádné závažnější připomínky. Disertant prokázal znalosti v daném oboru a dále schopnost samostatně vědecky pracovat a prezentovat výsledky vědecké veřejnosti. Závěrem musím proto konstatovat, že předložená práce splňuje požadavky kladené na disertační práce a proto ji doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 15. 8. 2014


Prof. Dr. Ing. Josef Krýsa