

Oponentský posudek disertační práce Ing. Markéty Vontorčíkové
vypracované na téma *Syntéza a studium perovskitových sloučenin*

Posudek na disertační práci Ing. Markéty Vontorčíkové byl vypracován na základě žádosti (ze dne 31. 3. 2015, zn. CH-0218-C/35-15) předsedy komise pro obhajobu disertační práce ve studijním programu P2832 doc. Ing. Ladislava Svobody, CSc.

Disertační práce se zabývá přípravou perovskitových pigmentů, u nichž byl vyšetřován jednak vliv různé výchozí suroviny (oxidy lanthanoidů) a mineralizátorů a jednak pro vybrané řady vliv substitučního iontu na barevné vlastnosti pigmentů. Základním cílem pak bylo připravit pigmenty, které by poskytovaly oranžové nebo žlutooranžové odstíny, neboť termicky stabilní a ekologicky nezávadné pigmenty červených a oranžových odstínů nestačí pokrýt v současné době požadavky trhu. Téma disertační práce je tedy velice aktuální, protože právě pigmenty perovskitového typu splňují výše uvedené požadavky. Vedle barevnosti byla u některých připravených vzorků proměřena distribuce velikosti částic a charakteristika sloučenin byla doplněna výsledky získanými rentgenovou difrakční analýzou, termickou analýzou a sledováním optických vlastností při různé teplotě.

Rozsah disertační práce je 109 stran, z čehož teoretická část zahrnuje 26 stran, experimentální část 7 stran a těžiště je položeno do výsledkové části, která se rozprostírá na 52 stranách. Obsažný závěr, ve kterém mohla být naznačena perspektiva dalšího výzkumu v této oblasti, je na 5 stranách. Autorka cituje 74 literárních zdrojů. Trochu mě překvapilo, že mezi nimi není disertační práce Ing. Michala Tůmy obhájená na pracovišti v roce 2008, která byla rovněž věnována přípravě pigmentů perovskitového typu, i když při větších teplotách kalcinace. Možná by pak autorka mohla také porovnat své výsledky s předcházející studií a rozšířit tak diskusi výsledků. Práce je napsána přehledně, pečlivě a dosažené výsledky jsou zevrubně diskutovány. Předkládaná práce tak přispívá do mozaiky výsledků výzkumné skupiny zabývající se přípravou nových typů anorganických pigmentů. K práci nemám žádné připomínky zásadního významu. Pouze bych si dovolil uvést několik poznámek do diskuse při obhajobě práce:

- V práci mohly být uvedeny také barevné fotografie alespoň některých vybraných pigmentů aplikovaných do organického pojiva, nebo do keramické glazury.
- Velikost pigmentových částic mohla být také dokumentována distribuční křivkou alespoň pro sloučeniny obsahující zinek a zirkonium, které se zřejmě nejvíce lišily velikostí částic.
- V seznamu symbolů chybějí symboly x a δ , které se vyskytují v číselných indexech ve vzorcích připravených sloučenin.

Předkládaná práce má velice dobrou obsahovou i formální úroveň, takže některé drobné nedostatky nejsou v rozsáhlém textu snadno postřehnutelné. Ovšem o kvalitě dosažených výsledků svědčí jejich zveřejnění, a to převážně na vědeckých konferencích, ale také ve dvou časopisech, z toho v jednom s impaktním faktorem.

Autorka splnila cíl práce a podařilo se jí připravit perovskitové pigmenty červeného až žlutooranžového odstínu, kdy barevný odstín byl ovlivněn složením výchozích látek, teplotou kalcinace a přidávkem mineralizátoru, což lze pokládat za základní přínos k řešenému tématu. Předloženou disertační práci Ing. Markéty Vontorčíkové proto jednoznačně doporučuji přijmout k obhajobě jako jeden z podkladů k udělení akademického titulu Ph.D.

V Pardubicích 28. dubna 2015



prof. Ing. František Potůček, CSc.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Markéta Vontorčíková

Název práce: Syntéza a studium perovskitových sloučenin

Oponent práce: Václav Slovák, Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita

Předkládaná disertační práce je věnována syntéze a charakterizaci pigmentů perovskitového typu. Práce je členěna do standardních kapitol a má vcelku dobrou formální úroveň (minimum překlepů, pravopis, grafy a tabulky, atd.). V některých případech se ale autorka dopustila určitých pochybení v textu (např. na str. 91 nahoře tvrdí, že pigment připravený ze síranu zirkoničitého má pět fází, podle Tab. 19 to ale platí pro pigment z ZrO_2) nebo při přípravě obrázků (Obr. 19 a 20 na str. 58 se zdají být zcela totožné až na legendu, v textu je však uvedeno, že se liší výškou píku $LuFeO_3$). Tyto přehmaty do jisté míry snižují důvěryhodnost jiných autorčiných tvrzení.

Po stylistické stránce je práce průměrná. Zvláště nepovedená je v tomto smyslu kapitola 2.2.1, která obsahuje mnoho zvláštních formulací (vybírám např. „Tyto saze jsou páleny na uhlík jako finální produkt.“) a z jejíhož stylu čiší angličtina původních zdrojů. I v jiných částech ale lze nalézt velmi nepovedená vyjádření (např. věta „Ohřívání probíhá v ideálním případě konstantní rychlostí, která je úměrná teplotě jednoho ze vzorků nebo teplotě okolí...“ na str. 35).

V úvodu autorka zmiňuje důvody pro studium perovskitových pigmentů a stručně definuje cíl práce. V teoretické části pojednává o přípravě a aplikacích perovskitových sloučenin (překvapivě málo zastoupeny jsou pigmentářské aplikace) a o experimentálních technikách, které používá k jejich studiu. V experimentální části je pak stručně popsána příprava vzorků a jejich charakterizace. Kapitola Výsledky a diskuse obsahuje popis ohromujícího množství připravených materiálů. Škoda, že v textových částech autorka v podstatě jen opakuje data prezentovaná v grafech a tabulkách, vlastní diskuse je velmi chudá. Závěr je pak jen stručnou verzí předchozí kapitoly.

Přes výše uvedené výhrady týkající se v podstatě zpracování a vyhodnocení dat je přínos práce značný především kvantitou připravených a otestovaných pigmentů, z nichž mnoho má zajímavou barevnost. Jejich aplikační potenciál ve spojení s jejich termickou stabilitou a předpokládanou ekologickou nezávadností je velmi široký. Vzhledem k množství připravených a otestovaných pigmentů je poněkud překvapivá nízká publikační aktivita autorky, především časopisecká. Jsem si jist, že její výsledky jsou obecně zajímavé nejen pro anorganické chemiky, a měly by být proto zveřejněny.

K práci mám několik dotazů, které případně mohou sloužit jako podklad pro diskusi u obhajoby:

- Proč byly studovány sloučeniny právě s poměrem $Ln_{0,98}Ca_{0,02}$? Byly testovány i jiné poměry nebo složení (např. v literatuře)?
- Jaké indexy lomu byly použity při měření velikosti částic připravených materiálů?
- Při popisu barevnosti získaných látek jsou často v práci zmiňovány velikosti substitučních iontů (např. str. 80 a další). Existuje nějaká souvislost mezi velikostí iontů a jejich vlivem na barevnost připravených látek (v dané řadě sloučenin).

Závěr: Předloženou disertační práci **doporučuji** přijmout k obhajobě.

V Ostravě dne 14.5.2015.

V. Slovák



Oponentský posudek disertační práce ing. Markéty Vontorčíkové

„Syntéza a studium perovskitových sloučenin“

V předložené disertační práci se autorka, Markéta Vontorčíková navazuje na dlouhodobý výzkum na Katedře anorganické technologie FCHT Univerzity Pardubice a zabývá velice aktuálním problémem, přípravou nových typů anorganických pigmentů, které by mohly nahradit v současné době již zakázané, ekologickým normám nevyhovující pigmenty pro vybarvování nátěrových hmot, keramických glazur a plastů. Cílem práce bylo připravit pigmenty perovskitového typu, které by poskytovaly oranžové nebo oranžovo-červené odstíny, zhodnotit jejich barevnost a aplikační schopnosti pro vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur.

V první části práce autorka připravila klasickou keramickou metodou založenou na syntéze v tuhé fázi pigmenty typu $\text{Ln}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{FeO}_{3+\delta}$, kde Ln = La, Gd, Lu, Tm, Yb a Lu při teplotách 800°C, 900°C a 1000°C. Jako zdroj železa použila Fe_2O_3 a FeOOH . Připravené pigmenty autorka aplikovala do organického pojivového systému v plném tónu. Jejich barevné vlastnosti hodnotila v závislosti na použitém lanthanoidu, zdroji železa a teplotě výpalu. U připravených pigmentů stanovila též střední velikost částic. Pigmenty s nejlepšími nejlepšími barevnými vlastnostmi (Ln = Yb a Tm pro Fe_2O_3 jako zdroj železa a Ln = Lu a Ho pro FeOOH jako zdroj železa) syntetizovala při teplotě 800°C a 900°C s přídavkem mineralizátorů a hodnotila jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu v závislosti na použitém mineralizátoru (AlF_3 , LiF, Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6 , NaF) a teplotě výpalu. Pro pigmenty připravené s přídavkem mineralizátoru opět stanovila střední velikost částic.

Ve druhé části práce autorka vybrala barevně nejzajímavější pigment ($\text{Lu}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{FeO}_{3+\delta}$ připravený z hydroxidu železitého). Procesy probíhající při tvorbě tohoto pigmentu studovala pomocí simultánní TG/DTA analýzy výchozí reakční směsi. Termickou stabilitu pigmentu připraveného bez mineralizátoru a s vybranými mineralizátory při teplotě 900°C studovala pomocí žárové mikroskopie. Rentgenovou difrakční analýzou určila přítomnost jednotlivých fází v pigmentu a hodnotila stupeň proreagování reakční směsi v závislosti na teplotě výpalu pro pigment připravený bez mineralizátoru a s vybranými mineralizátory.

Ve třetí části práce autorka připravila řadu pigmentů s částečnou náhradou železitých iontů s obecným vzorcem $\text{Ln}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$, kde M = Zr, Sn, Ti, Bi, Sb, Zn, Co a x = 0,1; 0,3; 0,5) při teplotách 700°C, 800°C, 900°C a 1000°C. Jako zdroj železa použila hydroxid železitý. Připravené pigmenty autorka aplikovala do organického pojivového systému v plném tónu. Jejich barevné vlastnosti hodnotila v závislosti na použitém substitučním iontu a jeho koncentraci a teplotě výpalu. Pro koncentraci substitučního iontu x = 0,1 hodnotila vliv mineralizátorů použitých při syntéze na barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu. Pro pigmenty připravené při 900°C a x = 0,1 stanovila střední velikost částic. Pigmenty připravené při teplotě 900°C, kterou určila jako nejvhodnější, bez mineralizátoru a s nejvhodnějším mineralizátorem LiF aplikovala do organického pojiva v ředěném tónu (1 : 1 s TiO_2) a keramické glazury a hodnotila jejich barevné vlastnosti. Termickou stabilitu pigmentů pro x = 0,1 připravené s mineralizátorem LiF studovala pomocí žárové mikroskopie. Rentgenovou difrakční analýzou určila přítomnost jednotlivých fází v

pigmentech pro $x = 0,1$ připravených s mineralizátorem LiF a hodnotila stupeň proreagování reakční směsi v závislosti na teplotě výpalu a použitým substitučním iontu.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Reakcí v tuhé fázi byly připraveny nové perovskitové pigmenty typu $\text{Ln}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{FeO}_{3+\delta}$, a $\text{Ln}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$ se zajímavými barevnými odstíny.
2. Byly změřeny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému a keramické glazury. Byla změřena střední velikosti částic, která je důležitá z hlediska jejich aplikace.
3. Získaná data byla zhodnocena v závislosti na použitém lanthanoidu, dopujícím prvku, mineralizátoru a teplotě výpalu.

Práce je rozsáhlá jak počtem připravených pigmentů, tak i množstvím experimentálních výsledků a její výsledky jsou přehledně uspořádány. Bylo připraveno a proměřeno 98 perovskitových pigmentů. Výsledky práce jsou předmětem osmi příspěvků na domácích a mezinárodních konferencích a dvou příspěvků v odborných časopisech. Práce je významným přínosem pro technologii výroby anorganických pigmentů, neboť připravené pigmenty poskytují v organickém pojivovém systému zajímavé červeno-hnědé až žluto-oranžové odstíny 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 předkládané práci mám několik dotazů a připomínek

- V tabulkách 1 – 6 uvádí autorka kromě barevných vlastností i střední hodnoty velikosti částic, avšak tato informace chybí v popisu tabulek.
- Ve vzorcích pigmentů má být uvedeno $\text{O}_{3+\delta}$. Avšak v některých vzorcích (patrně v důsledku nepozornosti autorky) je uvedeno minus nebo plus minus.
- Sloučeniny lanthanoidů patří k dražším surovinám. V připravených pigmentech je jejich obsah významný. Byly by studované pigmenty cenově konkurenceschopné s komerčními pigmenty?

Ing. Markéta Vontorčíková prokázala 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 27.4.2015


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