

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Lenka Stránská

Název práce: Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů

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

Předkládaná disertační práce je zaměřena přípravu a vlastnosti barevně zajímavých nových pigmentů pyrochlorového typu na bázi $\text{Ln}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$.

Práce má standardní formální členění a vynikající formální úroveň (gramatika, úroveň obrázků a tabulek, atd.). Na druhou stranu autorčiny stylistické schopnosti jsou slabší.

V úvodu autorka stručně popisuje motivaci výzkumu, chybí zde ale jasné formulování cíle nebo cílů práce. Teoretická část shrnuje všechna významná teoretická východiska pro syntézu uvedených pigmentů s využitím současné dostupné literatury stejně jako teoretické základy využívaných instrumentálních technik. Experimentální část obsahuje dostatečně detailní popis použitých syntézních postupů a charakterizačních měření. Z části věnované vlastním výsledkům a jejich diskusi je zřejmé, jak velké množství vzorků autorka připravila, otestovala a zhodnotila. Tato nejvýznamnější část práce se paradoxně čte nejobtížněji. Styl psaní je zbytečně rozvleklý, několikrát se opakují věty či celé odstavce. Tuto kapitulu bylo možné mnohem lépe uspořádat a napsat ji na polovičním rozsahu stran bez významné ztráty informační hodnoty. Poměrně obsáhlý závěr pak je zdařilou sumarizací získaných výsledků.

Vědecký přínos práce je nepopíratelný, potvrzuje jej i publikace jejích částí ve dvou člancích v impaktovaných časopisech a v celé řadě dalších publikací autorky. Bylo připraveno velké množství nových a termicky stabilních pigmentů (odhadem přes 200). Studium vlastností jednotlivých sérií s postupně rostoucím obsahem Mo a s různými lanthanoidy přináší zajímavé nové informace o vztahu mezi složením pigmentů pyrochlorového typu a jejich barevností. Detailně byl také popsán vliv teploty na barevné vlastnosti studovaných pigmentů. Cenný je také pokus o ekonomicky výhodnější suspenzní způsob míchání surovin vyžadující nižší teploty finální kalcinace, přestože tento přístup nevedl k barevně zajímavým pigmentům.

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

- Interpretace některých termoanalytických záznamů není zcela přesná. Např. výrazný endotermický pík na obr. 28 při 892°C je v textu prisuzován rozkladu $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ na CeO_2 , což by muselo být doprovázeno výrazným hmotnostním úbytkem. Nepůjde v tomto případě spíše o tání některé z přítomných složek?
- Lze nějak vysvětlit, že u směsí připravených suchým způsobem dochází při teplotách nad 1200°C k procesu spojenému s hmotnostním nárůstem (zřetelné u Er, Nd a Ho, obr. 27, 49 a 70), zatímco žádný podobný jev není pozorován u směsí připravených suspenzním mísením surovin?
- Existuje nějaká souvislost mezi velikostí částic pigmentu před kalcinací a po ní?
- Jaká je reprodukovatelnost studovaných syntéz? Byla nějak posuzována?

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

V Ostravě dne 24.4.2015.

V. Slovák



OPONENTSKÝ POSUDOK

Doktorandskej dizertačnej práce

téma: **SYNTÉZA A STUDIUM OXIDICKÝCH SLOUČENIN LANTHANOIDŮ**

doktorand: **Ing. Lenka STRÁNSKÁ**

školiace pracovisko: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra anorganické technológie

oponent: doc. Ing. Beatrice Plešingerová, CSc., Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach

Predkladaná práca k obhajobe „**SYNTÉZA A STUDIUM OXIDICKÝCH SLOUČENIN LANTHANOIDŮ**“ patrí do kategórie prác prípravy pigmentov pyrochlorového typu. Študuje sa vplyv variácie Ce vs Mo v pigmente $\text{Ln}_2\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ na farebný odtieň pigmentu, kde Ln je Er, Nd, Ho a Gd. Farba pigmentu sa hodnotí v spojive, – disperznom akrylátovom laku Parketol.

Ing. L. Stránská, spracovala zadanú tému veľmi precízne a prehľadne. Po krátkom úvode do problematiky (teoretická časť) veľmi stručne a efektívne predstavila cieľ a metodiku syntéz (experimentálna časť), aby sa cielene mohla venovať charakterizácii produktov. Podstatou práce je porovnanie vplyvu príprav pigmentov $\text{Ln}_2\text{Ce}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$ suchou cestou (žíhaním zmesi práškov oxidov/ 1350 – 1550 °C) a mokrou cestou (žíhaním zmesi oxidov a síranov/ 1150 - 1350 °C). Získané výsledky sú v logickom slede prehľadne uvedené, podrobne popísané a diskutované. Je sledovaná závislosť zloženia a teploty výpalu na farebný odtieň ((Lab)*SH⁰), fázové zloženie produktov, zrnitosť a spekanie práškov. Experimentálna časť je doplnená záznamami TA východiskových surovín a reakčných zmesí, kde sú analyzované jednotlivé etapy procesov syntézy pigmentov pri ohreve.

Zmeny v kubickej mriežke, ktorej prislúcha 8 línií na difrakčnom zázname sú dobre identifikovateľné. Doktorandka si všimla fázovú čistotu produktov a vzťah medzi parametrami mriežky a veľkosťou substitučných katiónov.

Zhrnutie najdôležitejších výsledkov v závere práce, konštatovanie predností a nedostatkov syntetizovaných pigmentov svedčí o prehľade doktorandky vo výsledkoch svojej práce.

Pozitívne hodnotím výber a spracovanie výsledkov v anotácii.

K predloženej práci mám nasledujúce poznámky prípadne otázky:

- U obrázkov z EM máte uvedené zväčšenie aj mierku. V prípade obr. 52 je rozdielne zväčšenie, úsek mierky je zhodný; obr. 73, rovnaké zväčšenie, ale úsek mierky nie je úplne zhodný.

- Pre hodnotenie výsledkov zo žiarového mikroskopu sa mi nevidia šťastné názvy kapitol „Termická stabilita pigmentov...“. Výsledky merania zo žiarového mikroskopu hovoria o spekaní (slinování) práškov.
- Prečo žiadna SMS vzorka pálená pri teplote 1350 °C nevykazuje na záznamoch zo žiarového mikroskopu pokles snímanej plochy nad teplotou 1350 °C tak ako vzorky pripravené SZ. Zrornosť vzoriek SMS (1350 °C) je podľa údajov d_{50} menšia. Súvisí to s fázovou čistotou a veľkosťou primárnych častíc v aglomerátoch SZ?
- Je farba/odtieň a sýtosť farby niektorého zo syntetizovaných pigmentov natoľko uspokojivá, že vidíte reálnu možnosť výroby tohto pigmentu (ktorý pigment, prečo, podmienky syntézy)? Ak áno, aké úskalia možno vo výrobe očakávať? A čo cena a dostupnosť východiskových surovín?
- Obvykle, keď sa spisuje práca, vznikajú nové nápady a potreby overovania. Čo by Ste považovali za dôležité širšie rozpracovať a prečo, resp. čo by ste odporúčali nasledovníkom?

Vývoj chemicky a termicky stálych pigmentov má svoje opodstatnenie, zvlášť ak je zameraný na náhradu ekologicky menej prijateľných pigmentov. Dizertačná práca je na veľmi dobrej odbornej úrovni a prináša ďalšie poznatky o možnosti využitia lantanoidov pre prípravu pigmentov. Doktorandka odviedla veľký kus systematickej práce.

Časť výsledkov svojej práce Ing. L. Stránska prezentovala vo vedeckých a odborných časopisoch a na konferenciách Uvedený zoznam autorkiných publikácií z obdobia 2008 – 2014 zahŕňa 37 prác.

Dizertačná práca predložená k obhajobe spĺňa podmienky stanovené v „Studijním a zkušebnom rádu Univerzity Pardubice“. Prácu odporúčam k obhajobe v študijnom programe P2832 Chemie a chemické technológie, obor Anorganická technológia.

Košice, 28.4.2015


doc. Ing. B. Plešingerová, CSc.

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

Posudok dizertačnej práce

Autor: Ing. Lenka Stránská

Názov práce: Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů

Školiteľ: Prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Študijný program: P2832 Chemie a chemické technológie

Obor: Anorganická technológia

Školiace pracovisko: Katedra anorganické technológie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Dizertačná práca Ing. Lenky Stránskej s názvom „*Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů*“ je rozsiahly dokument napísaný na 155 stranách. Jeho autorka sa v ňom odvoláva na 82 prác citovaných v závere práce. Ciele dizertačnej práce sú zakomponované do jej úvodu, avšak bližšie sa o nich možno dozvedieť až z jednotlivých kapitol experimentálnej časti. Všeobecný cieľ je jasne vyjadrený aj v abstrakte práce. Je ním snaha o prípravu nových ekologicky prijateľných žltých pigmentov pyrochlórového typu so všeobecným zložením $\text{Ln}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$, v ktorom označenie Ln reprezentuje prvky erbia, neodýmu, holmia a gadolína. Stratégia riešenia primárneho problému sa zakladala na sledovaní optických vlastností pigmentov v dôsledku zmien zastúpenia lantanoidov a molybdénu, ako aj vplyvu teploty výpalu na tieto vlastnosti.

Z vedeckého hľadiska možno ciele dizertačnej práce hodnotiť ako legitímne. Navyše, praktický využiteľný úžitok takeho cieľa je nesporný bez ohľadu na to, či by pripravené pigmenty mali alebo nemali šancu na ich priemyselnú výrobu. Prístup k riešeniu vytýčených cieľov je racionálny. Výber experimentálnych techník a metód možno považovať za správny a so spôsobmi interpretácie výsledkov možno taktiež súhlasiť. I keď počet experimentálnych techník použitých v dizertačných prácach vo všeobecnosti nemôže byť predmetom hodnotenia ich kvality, v prípade tejto práce možno ho komentovať ako obdivuhodný. Ako pozoruhodný a vysoko ocenený možno hodnotiť aj celkový počet publikácií autorky (64). Poznámka k teoretickej časti práce: jej členenie je jasné, výber kapitol je v dobrom vzťahu k obsahu experimentálnej práce. Po formálnej a jazykovej stránke možno hodnotiť túto prácu ako veľmi dobrú. Závažnejšie vecné a formálne nedostatky dizertačnej práce Ing. Lenky Stránskej som nenašiel.

Poznámky:

1. Ciele tejto dizertačnej práce sú síce jasné, avšak bolo by vhodné, ak by im bola venovaná samostatná časť, v ktorej by bol uvedený ako hlavný cieľ práce, tak aj parciálne ciele s vysvetlením všeobecnej stratégie experimentov. Totiž nepokladám za správne, aby ciele boli distribuované do rôznych častí dizertačnej práce. V tomto prípade do úvodu, abstraktu a jej záveru.
2. Záver tejto dizertačnej práce obsahuje mnoho čiastkových záverov. Aspoň najvýznamnejšie z nich sa mohli zakomponovať do abstraktu, pretože ten je naopak zasa veľmi všeobecný.

3. Všeobecný problém (česky „*obecný problém*“) mnohých dizertačných prác zameraných na oblasť materiálového výskumu je ten, že nie je ždy celkom jasné, s akým cieľom sa použili konkrétne experimentálne techniky. Problém je v tom, že ich autori ako samozrejmosť predpokladajú práve ten typ využitia, ktorý je najčastejší práve pri riešení určitej skupiny problémov. Takýto predpoklad však veľmi zužuje skupinu potenciálnych čitateľov. Čiastočne sa tento problém týka aj tejto práce, napríklad v časti týkajúcej sa využitia žiarového mikroskopu. V tejto súvislosti vzniká otázka, aké je konkrétne využitie údajov získaných zo žiarového mikroskopu vo vzťahu k cieľom práce.

Otázky:

1. Čo sú to unikátne spektroskopické vlastnosti pigmentov (spomínané v Úvode práce)?
2. Možno sa všeobecne vyjadriť k obsahu termínu „*farebne zaujímavé pigmenty*“? Tento termín sa použil v práci niekoľkokrát, napr. aj v prvej vete abstraktu.
3. Je možné nejaký vyjadriť termín „*optimálna žltá farba*“ (použitý napríklad v poslednej vete abstraktu) súborom nejakých kvantifikovateľných parametrov?
4. Väčšina obrázkov ilustrujúca vplyv zloženia pigmentov na ich farebné vlastnosti je komentovaná textom, v ktorom sa hovorí o tomto vplyve na farebné súradnice pigmentu. I keď je jasné čo sa tým myslí, domnievam sa, že korektný text by mal znieť napríklad takto: *vplyv rastúceho obsahu Mo na farebný tón vyjadrený súradnicami $a^* a b^* \dots atd$* .
5. Na strane 70 je pod obrázkom text hovoriaci o termickom chovaní pigmentu. Všeobecne by text mal výstižne vyjadrovať obsah obrázku. Jedná sa teda v tomto prípade o relatívnu zmenu merného povrchu pigmentu na teplote? Ak je to tak, je otázkou, prečo dochádza k týmto zmenám pri teplotách pod hranicou teploty výpalu (1350 °C)?
6. Na strane 69 sa píše o zmene plochy pigmentu v dôsledku zmeny teploty. O akú plochu sa jedná? V experimentálnej časti som si totiž nevšimol zmienku o metóde stanovenia tejto plochy.
7. Čo majú dokumentovať difraktogramy pigmentov uvádzaných v tejto práci? Majú potvrdzovať čistotu hlavnej fázy (teda neprítomnosť iných fáz)? Bez ohľadu na odpoveď, bolo vhodné priradiť k pikom príslušnosť k zodpovedajúcim fázam.
8. Aké boli požiadavky na distribúciu veľkosti častíc pripravených pigmentov. Sú pre všetky typy pripravených pigmentov tieto požiadavky rovnaké?

Záver:

Na základe predloženej dizertačnej práce s názvom „*Syntéza a studium oxidických sloučenin lanthanoidů*“, odporúčam prijať prácu k obhajobe a po jej úspešnom obhájení udeliť Ing. Lenke Stránskej akademický titul „**philosophiae doctor**“.

Bratislava, 27. 4. 2015


Prof. Ing. Karol Jesenák, PhD.