

OPONENTSKÝ POSUDOK

Dizertačnej práce

téma: **SYNTÉZA A STUDIUM SMĚSNÝCH WOLFRAMANŮ**

doktorand: **Ing. Veronika MACHALÍKOVÁ**

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

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

Dizertačná práca „**SYNTÉZA A STUDIUM SMĚSNÝCH WOLFRAMANŮ**“ zapadá do kategórie experimentálneho výskumu nových environmentálne prijateľných pigmentov, látok, ktorých farebný efekt závisí od chromofórových zložiek – oxidačného stupňa iónov prechodných kovov (ťažkých prvkov), a teplotná rezistencia závisí od teplotnej odolnosti hostiteľskej mriežky.

Práca predložená k obhajobe pani Ing. Veronikou Machalíkovou spĺňa všetky predpísané atribúty písomnej dizertačnej práce.

Teoretická časť práce obsahuje základnú charakteristiku pigmentov a charakteristiku vlastností a použitia wolframanov. Metodikám štúdia materiálov, ktoré pomáhajú mapovať aj zmeny počas syntéz, je venovaná značná časť teoretickej časti. Na škodu je, že všetky tieto metodiky nie sú v práci zaradené pod hlavný nadpis, napr. *Metodiky štúdia práškových materiálov*“ a taktiež, nie je medzi nimi „obsahová a rozsahová rovnováha“.

Experimentálna časť sa venuje syntéze wolframanov suchou a mokrou cestou, a to v dvoch stupňoch. Rozsah experimentálnej práce prekračuje požiadavky na dizertačnú prácu. Spracovanie tak veľkého počtu výsledkov je náročné. Výsledky sú poctivo popísané, analyzované a následne diskutované.

Neobvykle rozsiahli záver upriamuje pozornosť na najdôležitejšie poznatky, ku ktorým určite patrí farba získaných pigmentov ale aj fázová charakteristika.

Prácu uzatvára obširny zoznam použitej literatúry (117) a zoznam autorkiných publikácií v počte 20, prác uverejnených v dobre hodnotených vedeckých periodikách a prác z konferencií.

K experimentálnej časti by som si dovoľila mať pripomienku: Za číslami tabuliek IX, X a XI za nachádza identický text „Teploty výpalu a doby výpalu pro jednotlivé kalcinační stupně“ čo je neprípustné.

Taktiež oddelenie výsledkov termickej TA zrážaných PR podvojných oxidov – medziproduktov (kap. 4.2.2) od finálnych zmesi PR pigmentov (kap. 4.2.4) nie je najvhodnejšie. Záznamy TA v kapitole 4.2.2 priamo súvisia a napomáhajú vysvetleniu dejov prebiehajúcich pri kalcinácii zmesi podvojných oxidov popisovaných v kap. 4.2.4.

Záznamy rtg. analýz kalcinátov sú precízne vyšetrené. Sprehľadneniu výsledkov by pomohla prehľadná tabuľka s vypísaním identifikovaných dominantných fáz v jednotlivých kalcinátoch. Preukázanie $\text{CoNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ a $\text{MnNd}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ fáz v dvoch pripravených

pigmentoch suchým spôsobom (SS) je dôkladne. Je prekvapujúce, že po kalcinácii zmesi amorfných práškov získaných zrážaním (PR) neboli v kalcináte tieto fázy identifikované.

Vzhľadom k rozsahu vykonaných prác a prezentovaných výsledkov si dovoľím položiť viaceré otázky:

- 1. Čo je dôvodom, že ste si zvolili syntézu suchou (SS), tak mokrou (PR) cestou v dvoch stupňoch (medziprodukt – produkt)? Nebolo by jednoduchšie kalcinovať komplexnú zmes a využiť pri tuhofázových syntézach rozklad, modifikačné premeny a defektnosť štruktúry na urýchlenie difúzných procesov a zabudovanie katiónov do hostiteľskej mriežky?*
- 2. Na základe čoho boli volené doba a teploty prerušovaných kalcinácií - prípravy medziproduktov a finálnych produktov? Môžu mať vyššie teploty kalcinácie vplyv na termickú stabilitu (str. 124)?*
- 3. Považujete získané fázy dvojzložkových a trojzložkových oxidov za termicky stabilné v glazúrach? Ktorý zo spôsobov (SS v PR) považujete za vhodnejší pre výrobu pigmentov?*
- 4. Paleta farieb syntetizovaných podvojných oxidov – medziproduktov je zaujímavá. V čom boli aplikované pigmenty, ktorých farba je prezentovaná v prílohe 8.3. obr. 10? Jedná sa v aj v prípade PR o kalcinát?*
- 5. V podstate podvojný oxidy MWO_4 sú už pigmenty. Zaujímalo by ma ako sa líšila farba 2 zložkových zmesi medziproduktov pred a po kalcinácii (pred a po finálnej syntéze).*
- 6. Je do budúcnosti pravdepodobné, že v prípade získania fázovo čistejších kalcinátov wolframanov, by boli globálnejšie študované ich vlastností (teoret. časť práce)?*

Doktorandka urobila nesmierny kus užitočnej práce, zvládla metodiky, ktorými charakterizovala procesy a vybrané vlastnosti pripravovaných pigmentov rady MWO_4 a $MNb_2W_2O_{10}$. Som presvedčená, že doktorandka Ing. Veroniku Machalíková bez problémov obháji svoju prácu. Dizertačná práca je na dobrej odbornej úrovni a práca prináša nové poznatky.

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 (2801V001).

Košice, 20.12.2015


prof. Ing. B. Plešingerová, CSc.

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

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Veronika Machalíková

Název práce: Syntéza a studium směsných wolframanů

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

Předkládaná disertační práce se zabývá syntézou směsných wolframanů typu $MNd_2W_2O_{10}$ ($M = Ni, Zn, Mn, Co$ a Cu) a možnostmi jejich využití jako pigmentů.

Práce má standardní členění a velmi dobrou formální úroveň. V textu je jen minimum překlepů, žádné pravopisné chyby, autorčina čeština je příkladná včetně stylistiky. Solidně jsou zpracovány také tabulky a grafy. Jedinou formální výhradu mám k obrázkům s termoanalytickými záznamy a difraktogramy, které byly převzaty bez úpravy z vyhodnocovacího software, takže jejich čtení je obtížnější (malé písmo).

V úvodu autorka shrnuje důvody studia směsných wolframanů (jako pigmentů) a stručně definuje cíle své práce. Teoretická část je věnována anorganickým pigmentům (7 stran), wolframanům (8 stran) a experimentálním technikám použitým v práci (24 stran). Vzhledem k zaměření práce bych očekával mnohem detailnější rozbor současného stavu studia wolframanů, především možností jejich syntézy, třeba i na úkor poměrně zbytečného popisu experimentálních technik (zde obsažené informace jsou vesměs dostupné z běžných vysokoškolských studijních textů). Tato nedostatečná rešeršní práce se pak negativně projevuje v diskusi výsledků. V experimentální části jsou detailně popsány použité postupy syntézy a charakterizace připravovaných materiálů. Kapitola Výsledky a diskuse obsahuje popis výsledků termoanalytického studia meziproduktů a syntézních směsí, RTG analýzy, velikosti částic, morfologie (SEM), specifického povrchu, barevnosti, hustoty, spotřeby oleje a žárové mikroskopie (vše pro meziprodukty a finální produkty). Bohužel, ve většině kapitol jde opravdu pouze o popis – text obsahuje pouze to, co je na obrázcích či v tabulkách. Prakticky úplně chybí diskuse výsledků, jejich porovnání s literaturou, zamyšlení nad příčinami pozorovaných závislostí (nebo nezávislostí). Čestnou výjimkou jsou pouze termoanalytické kapitoly, kde se autorka snaží nalézt zdůvodnění pozorovaných efektů. Závěr práce pak z větší části pouze opakuje zjištěná fakta. Ovšem poslední dvě strany závěru, kde se autorka zamýšlí nad splněním cílů práce a v souvislosti s tím opravdu diskutuje příčiny neúspěchu při přípravě předpokládaných sloučenin, považuji za nejzdařilejší část celé práce (z pohledu vědeckého myšlení).

Přes výše uvedené výhrady považuji předloženou práci celkově za vědecky přínosnou především díky mimořádně komplexní charakterizaci sloučenin typu wolframanů a množství získaných experimentálních dat. Doplnění výsledků jejich řádným rozbohem (založeným na podrobné rešerši) by jistě umožnilo jejich další publikování v kvalitních časopisech (nejen termoanalytických).

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

- Jak byly určeny použité teploty a časy kalcinace při přípravě meziproduktů (Tabulka IX) a finálních pigmentů (Tabulky X a XI)?
- Na Obr. 24 na str. 76 je exotermický pík při 427 °C komentován jako krystalizace. Tento děj je ale evidentně doprovázen zřetelným hmotnostním úbytkem. Jak to lze vysvětlit?
- Proč byly pro studium morfologie (SEM) vybrány pouze sloučeniny kobaltu?
- Jaký význam má měření specifického povrchu u meziproduktů a finálních produktů? Je tato vlastnost významná pro syntézu nebo využití jako pigmentů?

- Na záznamech měření z žárového mikroskopu (Obr. 58 a 59 na str. 117) se u sloučenin Cu objevuje zvláštní efekt – po počátečním zmenšení plochy dochází k jejímu zvětšení s maximem asi při 900 °C a poté se plocha opět zmenšuje. Jak lze vysvětlit toto zvětšení pozorované plochy vzorku?

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

V Ostravě dne 4.1.2016.

V. Slovák



Oponentský posudek disertační práce ing. Veroniky Machalíkové

„Syntéza a studium směsných wolframů“

V předložené disertační práci autorka, Veronika Machalíková, 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 a keramických glazur. Cílem práce bylo připravit sloučeniny směsných wolframů a ověřit možnost jejich využití jako pigmentů, zhodnotit jejich barevnost a aplikační schopnosti pro vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur. V těchto pigmentech je část drahého lanthanoidu nahrazena wolframem a tím dochází ke snížení ceny výsledného produktu. Směsné wolframany nebyly dosud zkoumány jako možné pigmenty.

Autorka připravila výchozí meziproducty MWO_4 ($M = Ni, Zn, Mn, Co, Cu$) a $NdWO_4$ dvěma způsoby, klasickým suchým způsobem reakcí v pevné fázi a srážením dusičnanů příslušných kovů a wolframů sodného. Z takto získaných meziproductů syntetizovala reakcí v pevné fázi ve čtyřech kalcinačních stupních finální pigmenty $MNd_2W_2O_{10}$ ($M = Ni, Zn, Mn, Co, Cu$). Optimální teplotu kalcinace určila na základě měření simultánní termické analýzy. Na základě výsledků simultánní termické analýzy definovala děje probíhající v reakčních směsích a zjistila, při jaké teplotě vznikají meziproducty a finální pigmenty. Pomocí rentgenové difrakční analýzy identifikovala vzniklé sloučeniny v meziproductech i finálních pigmentech. U připravených meziproductů i finálních pigmentů stanovila střední velikost částic, specifický povrch, hustotu, spotřebu oleje a pomocí žárové mikroskopie termickou stabilitu. U meziproductů a finálního pigmentu obsahujícího wolfram studovala morfologii pomocí elektronové mikroskopie. Připravené meziproducty a finální pigmenty autorka aplikovala do organického pojivového systému v plném tónu. Finální pigmenty aplikovala též do keramických glazur G 0289 a PW 14191. Jejich barevné vlastnosti hodnotila v závislosti na použitém kovu a způsobu přípravy meziproductů.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Reakcí v tuhé fázi byly připraveny nové pigmenty typu $MNd_2W_2O_{10}$, byly nalezeny optimální podmínky jejich přípravy a byly změřeny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému a keramické glazury. Byly změřeny další vlastnosti, které jsou důležité z hlediska jejich aplikace.
2. Byly syntetizovány dvě nové sloučeniny $CoNd_2W_2O_{10}$ a $MnNd_2W_2O_{10}$. Byla identifikována jejich struktura a určeny mřížkové parametry.

Práce je napsána přehledně a pečlivě a její výsledky jsou podrobně diskutovány. Bylo připraveno a proměřeno 12 meziproductů a 22 finálních pigmentů. Výsledky práce jsou předmětem deseti příspěvků na domácích a mezinárodních konferencích a dvou příspěvků v odborných časopisech. Práce je významným přínosem pro technologii výroby anorganických pigmentů, neboť se podařilo připravit pigmenty, které mohou být využity jako náhrada ekologicky nepřijatelných pigmentů.

K předkládané práci nemám žádné připomínky zásadního významu. Měl bych jen dva dotazy:

- Při použití Nd_2O_3 korigovala autorka navážku na základě hmotnostního úbytku při gravimetrické analýze. V případě přípravy pigmentů z meziproduktů připravených srážením pouze uvádí, že bylo naváženo stechiometrické množství meziproduktů. Podle výsledků simultánní termické analýzy obsahují všechny meziprodukty připravené srážením hydratovanou vodu. U meziproduktů připravených srážením ale gravimetrickou analýzu neprováděla. Znamená to tedy, že pro korekci na přítomnou vodu použila výsledky simultánní termické analýzy?
- Autorka uvádí, že směsné wolframany obsahující Co a Mn jsou použitelné v pigmentářské oblasti. Mají i další připravené meziprodukty a pigmenty, kde nevznikly příslušné směsné wolframany ale vícefázové systémy, barevné odstíny vhodné pro komerční využití?

Ing. Veronika Machalíková 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 6.1.2016

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