

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Technická univerzita v Liberci

Studentská 2

461 17 Liberec

Oponentní posudek

na disertační práci Ing. Antonína Račického

„Fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných kovů“

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi skel na bázi oxidu fosforečného. Skla několika podsystémů byla připravena v masivní formě tavením. Pro charakterizaci připravených vzorků, hlavně jejich struktury, byla použita celá řada experimentálních technik jako NMR spektroskopie, DSC, rtg. difrakce, Ramanova spektroskopie, žárový mikroskop a Mössbauerova spektroskopie.

Cíle práce nejsou samostatně definovány, z úvodu je však patrné, že práce je zaměřena jak na doplnění výsledků předchozích studií, tak na přípravu a základní charakterizaci nových skelných systémů. Celá práce je přehledně uspořádána po jednotlivých skelných podsystémech.

Teoretická část je celkově dobře a přehledně zpracována a je napsána věcně. V experimentální části jsou dobře popsány postupy přípravy vzorků i postupy měření. Hlavní pozornost v kapitole Výsledky a diskuse je věnována přípravě a zjišťování vlastností připravených vzorků po jednotlivých podsystémech. Získané výsledky jsou přehledně uspořádány, logicky prezentovány a interpretovány. Závěry jsou logické, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. Několik nepřesností je uvedeno dále. Celkový rozsah experimentálních prací je až mimořádný. Bohužel je to spojeno s velmi rozsáhlým zpracováním výsledků, které je do značné míry pouze popisné a místy až povrchní bez očekávaného nadhledu a zevšeobecnění. I závěr je zpracován převážně popisně bez potřebného zevšeobecnění. V tomto případě lze konstatovat, že méně by bylo více při podrobnějším a hlubším zpracování méně podsystémů.

Po formální a jazykové stránce je práce jako celek dobrá, obsahuje však určité množství drobných chyb a nepřesností. Na několika místech je nekorektní vyjadřování číselných hodnot s jednotkami (bez mezery mezi číslem a jednotkou, nebo číslo a jednotka na různých řádcích). Poměrně časté jsou i problémy s nesprávným umístěním čárek v textu, které jsou však pouze formálního charakteru.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. s. 5, obrázek 2 Nesprávné až nesmyslné termíny (bod tání u skla, sodnovápenaté sklo není známo, pouze sodnovápenatokřemičité) v důsledku použití nekorektního webu (hlídat si kvalitu zdroje)
2. s. 13 Vazba Pb-In-P-O ?
3. s. 39 Sklolaminátová síťka ?
4. s. 40 $n_D = 589,3$ nm, ne 589,9 nm
5. s. 51 tab. II Poloha a obsah jednotek na setiny procenta je velmi odvážné
6. obr. 27 a 40 totožné (zbytečné)
7. s. 87 zmatek v argumentaci
8. s. 123 obr. 87 Podle popisu je závislost na obsahu ZnO ?
9. s. 139 a řada dalších míst Energie vazby Fe-O $219,54 \pm 10$ kJ mol⁻¹ ?
10. s. 157 a 160 Z některých křivek DSC je velmi odvážné něco odečítat, například obr. 113, $x = 10$ a 15, nutno rozlišovat spolehlivost výsledků
11. pro vysokoteplotní mikroskopii je někde používána zkratka HSM, někde HMTA
12. obr. 51 Podle textu DSC, podle popisu pod obrázkem DTA

Dotazy

1. Jaký tvar disperzní křivky pro závislost indexu lomu na vlnové délce byl použit a proč?
2. Lze na základě výsledků rtg difrakce vyloučit přítomnost rutilu a/nebo anatasu ve zkrytalizovaných vzorcích série F? Jakou roli mohou hrát krystalické fáze TiO₂ ve skelně krystalických hmotách ?
3. Proč byly takové problémy s měřením vlastností skel série H?

Závěr

Ing. Antonín Račický prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, které mohou být zajímavé i z praktického hlediska. Proto jeho práci doporučuji přijmout k obhajobě.

V Liberci 26.7.2017


Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Oponentský posudok

na dizertačnú prácu **Ing. Antonína Račického**

„Fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných kovů“,

vypracovanú na Katedre obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice.

Školiteľ prof. Ing. Petr Mošner, Dr.

Ing. Antonín Račický sa v rámci doktorandského štúdia venoval problematike, ktorá je dlhodobo sledovaná na školiacom pracovisku, a to príprave a štúdiu vlastností fosforečnanových a borofosforečnanových skiel modifikovaných oxidmi trojmocných kovov. Predložená, značne rozsiahla, práca má 188 strán a autor použil 82 odkazov na literárne zdroje. V rámci experimentálnej práce pripravil celkom 53 vzoriek skla v deviatich kompozičných radách. Ich štruktúru študoval použitím RTG difraktometrie, Ramanovej spektroskopie, Mössbauerovej spektroskopie a NMR. Pre štúdium tepelných vlastností pripravených skiel zvolil DSC/DTA, termodilatometriu a žiarovú mikroskopiu. Odolnosti voči vode sledoval pomocou statických testov.

Žiaľ v práci je aj niekoľko formálnych nedostatkov.

V označovaní jednotiek. V tejto súvislosti by som poprosil autora o vysvetlenie o akú jednotku pre koeficient teplotnej rozťažnosti sa jedná, - ppm. °C⁻¹ a ako súvisí z SI sústavou jednotiek a akú jednotku má viskozita v rámci jednotiek SI, keďže na obr. 2 je vľavo jednotka Pa.s a v pravo P a ako spolu súvisia.

Na obrázku 2 je uvádzaný bod tání, nemá tam byť bod tavení ?

Na str.17 autor uvádza „ Příkladok oxidu železitého vede k rozpadu vazeb P=O a tvořbe vazeb P-O-Fe, což zvyšuje chemickou odolnost skel.“ Mohol by to objasniť ?

Na str. 22 posledná veta. Nie je pravdou, že po dosadení $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$, predpokladám, že do vzťahu (7), dostanem vzťah (4). Prosím vysvetliť.

Na str. 31, štvrtý odstavec zhora, autor asi pozabudol na rozdiel medzi hodnotou Gibbsovej energie G , a hodnotou jej zmeny ΔG . Mohol by to uviesť na pravú mieru ?

Na str. 34 ... představující závislost relativních změn délky, šířky a plochy vzorku na teplotě. ... Nemá být ... výšky a šířky ... ?

Pri výsledkoch chemických analýz, ktoré sa robili na EDX nie sú uvádzané chyby merania. Do budúcnosti by som odporučil venovať väčšiu pozornosť chemickej analýze skúmaných skiel, čo by pravdepodobne prispelo k prehľadneniu sledovaných závislostí.

Na druhej strane je potrebné oceniť rozsah urobených experimentálnych prác a množstvo získaných výsledkov stanovení vlastností, ktoré sú nepopierateľným prínosom pre študovanú vednú oblasť a zároveň poskytujú základňu pre ďalšie teoretické štúdium napr. v oblasti štruktúry skiel. Tiež je potrebné vyzdvihnúť publikačnú činnosť autora.

Autor v práci, okrem štúdia štruktúry skúmaných skiel, značnú pozornosť venuje sledovaniu ich tepelných vlastností. K tejto problematike mám nasledujúce otázky, námety na diskusiu.

Mohol by autor podrobne vysvetliť pojem „termická stabilita“ ?

Mohol by autor podrobne vysvetliť proces kryštalizácie, predovšetkým z pohľadu teplotnej závislosti rýchlosti nukleácie a rýchlosti rastu kryštálov ? A pokúsiť sa z tohto pohľadu vysvetliť svoje zistenie, že sklá AR Fe40K a ARFe40Pt majú vysoké rýchlosti chladenia, ale zároveň aj dobre kryštalizujú pri ohreve ?

Neuvažoval autor pri hodnotení rozdielov v kryštalizácii skiel tavených v Al_2O_3 kelímkoch a v Pt kelímkoch aj o vplyve Pt a aj o vplyve použitých chemikálií ?

Záverom konštatujem, že **Ing. Antonín Račický** svojou, predovšetkým experimentálnou činnosťou, ale aj teoretickým spracovaním získaných výsledkov, preukázal schopnosť samostatnej vedeckej práce a preto **doporučujem** predloženú dizertačnú prácu k obhajobe.



doc. Ing. Alfonz Pliško, CSc.

Oponentský posudek disertační práce Ing. Antonína Račického

Název práce: Fosforečnanová a borofosforečnanová skla modifikovaná oxidy trojmocných kovů.

Školitel: Prof. Ing. Petr Mošner.

Téma posuzované práce, výzkum fosforečnanových a borofosforečnanových skel modifikovaných oxidy trojmocných kovů (In_2O_3 , Ga_2O_3 a Fe_2O_3), považuji za významné a vědecky zajímavé. Je to zejména s ohledem na praktický význam těchto materiálů, který zasahuje od fixace radioaktivních odpadů přes biokompatibilní materiály až po materiály s významnými optickými vlastnostmi. Podle mého názoru proto zapadá do současných světových trendů v oblasti materiálového výzkumu. Téma disertace je součástí dlouhodobého výzkumného programu, který je na školícím pracovišti řešen na vysoké mezinárodně srovnatelné úrovni, což garantuje i odpovídající úroveň posuzované disertační práce.

Samotná disertační práce je zpracována přehledně. V úvodní části autor prokazuje dobré znalosti vlastní řešené problematiky disertační práce, tj. otázek spojených se sklotvorností obecně a zvláštností skel na bázi oxidu fosforečného a je schopen ji zasadit do širších souvislostí v rámci oboru studia skelného stavu. Autor přehledně popisuje podstatu strukturních sítí ve fosfátových i borátových sklech a popisuje vliv přísad trojmocných kovů tak jak jsou známe z literatury. Uváděná literatura použitá v disertaci zahrnuje významné zdroje v této mezioborové problematice. Autor prokazuje dobré znalosti jak materiálové stránky řešené problematiky, tak i související problematiky chemické. Rovněž popis metod využitých ke studiu struktury těchto skel je výstižný. Tuto část disertace tedy považuji za zcela adekvátní a dobře zpracovanou.

Práce má zřejmý cíl, i když není explicitně v práci definován, ale je zřejmý. Metodika experimentů i použité syntetické postupy jsou dobře popsány a umožňují čtenáři orientaci ve výsledcích. Výsledková část disertace je podle mého názoru jak svým obsahem, tak i rozsahem kvalitní a odpovídá požadavkům kladeným na disertace v oblasti chemie materiálů. Je napsána srozumitelně, je přehledně členěna a diskuse výsledků je adekvátní. Hloubka diskuse výsledků prokazuje, že autor nejen problematice velmi dobře rozumí, ale že má i celkově dobré znalosti jak z oblasti speciálních skel, tak i vysokou úroveň všeobecných chemických znalostí.

Výsledková část disertace je značně rozsáhlá. Zahrnuje důkladný popis celkem šesti systémů skel, $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. V každém systému byla studována řada konkrétních složení a jednotlivé vzorky byly strukturně charakterizovány řadou vzájemně komplementárních metod. Popis experimentů je důkladný a vcelku působí promyšleně a věrohodně, výsledky vypadají přesvědčivě. Výsledky byly alespoň zčásti publikovány v časopisech uvedených na WOS a prošly tak mezinárodním recenzním řízením.

Charakterizace materiálů je založena především na spektroskopických metodách (NMR, Ramanova spektroskopie), u vzorků obsahujících železo byla použita i Mössbauerova spektroskopie. Vzorky byly charakterizovány rovněž stanovením některých fyzikálně chemických vlastností, jako je hustota. Termické chování skel, zejména stanovení teploty skelného přechodu a vznik krystalických fází, umožnilo skla charakterizovat i z tohoto hlediska, významného zejména pro potenciální technické aplikace v praxi. Velmi zajímavé výsledky byly získány pomocí vysokoteplotního mikroskopu HSM. Tato měření dobře doplňují výsledky z termické analýzy a XRD a mohou být významné zejména z praktického hlediska. Presentované výsledky prokazují, že autor dobře rozumí možnostem i omezením

těchto metod a použil je adekvátně řešeným problémům. Použité metody jsou v kombinaci schopné poskytnout komplexní pohled na struktury studovaných vzorků a po korelaci s materiálovými vlastnostmi pochopit parametry, určující finální vlastnosti produktů. Diskuse výsledků je zajímavá a nenašel jsem v ní žádná tvrzení, která by bylo možné jednoduše zpochybnit.

Mohu konstatovat, že vlivy různých parametrů (chemické složení, podmínky přípravy vrstev, metody tvorby mřížky aj.) představují velmi složitý systém a úplné poznání jednotlivých vlivů na kvalitu mřížky jistě není možné v rámci jedné disertační práce. Získané výsledky jsou však zajímavé a představují jednoznačný příspěvek poznání vlastností studovaných skelných systémů. Z mého hlediska je sympatické, že autor se nesnaží existující problémy a negativní výsledky zastírat a hodnotí své výsledky kriticky a realisticky.

Dotazy:

1. Jaký vysvětľujete významný vliv materiálu kelímku na rozpouštěcí rychlost (obr. 48)? Významný vliv materiálu kelímku je i na DTA křivky. Mění se chemické složení povrchové vrstvy při loužení (obr. 49)?
2. Předpokládám a v práci je to konečně i uvedeno, že tento vliv kelímku je způsoben znečištěním skla oxidem hlinitým. Proč byl vůbec korundový kelímek používán?
3. Jakým postupem byl stanoven obsah boru pomocí EDS? Je správně uvedeno, že stanovení obsahu tohoto prvku metodou EDS je zatíženo značnou chybou. Snažil jste se tuto chybu zčásti eliminovat kalibrací?

Jako celek hodnotím práci jako velmi kvalitní. Negativní připomínky k ní nemám. Pozitivně hodnotím i dosavadní publikační aktivitu disertanta, tři citace publikací v kvalitních mezinárodních časopisech považuji za publikační aktivitu odpovídající požadavkům na udělení titulu PhD. Nicméně, v disertaci je obsaženo daleko větší množství publikovatelných výsledků, než je presentováno v těchto publikacích. Konečně i značné množství citací konferenčních příspěvků ukazuje na další publikační možnosti. Předpokládám proto vznik dalších publikací na základě výsledků uvedených v této disertaci.

Závěrem proto konstatuji, že podle mého názoru Ing. Antonín Račický splnil všechny požadavky vyžadované pro udělení titulu PhD příslušnými zákony. Doporučuji proto, aby práce byla k obhajobě přijata.

V Řeži 1. 8. 2017



Ing. Jan Šubrt, CSc.