

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
Katedra polygrafie a fotofyzika
Fakulta chemicko-technologická
Univerzita Pardubice
Studentská 573
53210 Pardubice

Oponentní posudek
na disertační práci Ing. Petra Kalendy
„Studium struktury a vlastností fosfátových a borofosfátových skel barnatých
modifikovaných oxidy niobu a molybdenu“

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi fosfátových a borofosfátových skel, která byla modifikována oxidy niobu a molybdenu. Objemová skla byla připravena tavením a byly sledovány oblasti sklotvornosti ve vybraných kompozičních řadách. Pro charakterizaci připravených vzorků s důrazem na jejich strukturu, byla použita řada experimentálních technik jako Ramanova spektroskopie, nukleární magnetická rezonance, elektronová paramagnetická rezonance, rentgenová difrakce, diferenciální termická analýza, dilatometrie či žárová mikroskopie. U některých vzorků byla pozornost též věnována stanovení chemické odolnosti a okrajově byla provedena i měření indexu lomu a optické propustnosti.

Cíle práce bohužel nejsou definovány samostatně, z textu na straně 12 (kap. 1.) však vyplývá, že cílem byla příprava a studium skel modifikovaných Nb_2O_5 a MoO_3 se zaměřením na určení jejich fyzikálně-chemických vlastností, struktury a nalezení vztahů mezi strukturou a vlastnostmi připravených skelných materiálů. Celá disertační práce je přehledně uspořádána tak, aby dosažení tohoto cíle bylo postupně dokladováno analýzou experimentálních dat.

Teoretická část (kap. 2.) je celkem přehledně zpracována, je rozsáhlá a opírá se o 41 citací z celkového počtu 71 citovaných prací. Tato část práce je napsána věcně a dokazuje, že autor je s problematikou dobře seznámen a rozumí jí. Nicméně není zcela jasné, proč není kap. 2.5. zařazena za kap. 2.2. Rovněž bych uvítal nějaký souhrn či závěry plynoucí z kap. 2.1., 2.2. a 2.5.

V experimentální části (kap. 3.) jsou popsány postupy přípravy objemových vzorků skel tavením. Hlavní pozornost je však věnována zjišťování vlastností připravených vzorků.

Vedle stanovení měrné hmotnosti, chemické odolnosti, termické analýzy, dilatometrie, využití žárové mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy a stanovení indexu lomu byla pro tento účel aplikována řada interpretačně obtížných metod, jako jsou Ramanova spektroskopie, nukleární magnetická rezonance jader ^{31}P , ^{11}B , ^{93}Nb a elektronová paramagnetická rezonance.

Získané výsledky jsou přehledně uspořádány a v návazné diskuzi logicky prezentovány a interpretovány (kap. 4.). Závěry jsou logické, srozumitelné, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. Zde bych vyzdvihnul velmi značný rozsah experimentálních prací zaměřených na strukturní analýzu studovaných skel. Dosažené výsledky již byly průběžně publikovány (7 publikací Jimp vztahujících se k tématu disertační práce, 2 další práce Jimp a 11 příspěvků na konferencích).

Po formální stránce má práce dobrou úroveň, obsahuje pouze menší množství typografických chyb, nepřesností a překlepů, které nepovažuji za nutné uvádět.

Dle mého názoru se jedná o zdařilou a metodicky komplexní práci, kde disertant dokázal zvládnout široké spektrum fyzikálně chemických i analytických metod včetně vyhodnocení výsledků těchto měření.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci

1. Český jazyk často trpí; jako příklad mohu uvést formulace „Informace o sklech a jejich vlastnostech vzrůstaly již v minulých stoletích“ či „křehké technické vybavení“ nebo „s krátkou vzdáleností vazeb“, eventuálně „skla byly“, „na spektru/spektrech“, „rozmytí spekter“ atd. Rovněž psaní čárek ve větách a slovosled nejsou silnými stránkami autora.
2. Místy nekonzistentní či nevhodná terminologie, např. „aluminofosfátová“ a vzápětí „zinečnatá fosfátová“
3. Na str. 23 se část textu dvakrát opakuje.
4. V experimentální části chybí popis měření optické propustnosti.
5. U fotografických snímků vzorků připravených skel chybí měřítko.

Dotazy k předložené disertační práci

1. Byla provedena normalizace spekter Ramanova rozptylu? Pokud ano, jakým způsobem?
2. Jaký byl účel měření indexu lomu a jaký význam mají získané hodnoty tohoto parametru v kontextu práce zaměřené zejména na studium strukturních charakteristik skel? Proč byl index lomu měřen pouze pro skla některých studovaných systémů? V experimentální části (kap. 3.4.12.) chybí údaj o vlnové délce, při které byl index lomu stanoven, což je zásadní informace. Z výsledků lze usuzovat, že se jednalo o 589,3 nm, neboť autor označil získané

hodnoty indexu lomu jako n_D . Je tomu tak? Uvítal bych rovněž informaci o tom, jaké optické hranoly (včetně údajů o jejich indexu lomu) byly k měření indexu lomu použity.

3. Jaké další strukturální metody studia skelných materiálů by bylo možno využít?

4. Byla provedena kontrola amorfního stavu preparátu alespoň metodou XRD? Byla provedena kontrola chemického složení připravených skel (např. metodou EDX)?

5. Jaké byly důvody pro modifikace studovaných skel oxidem barnatým? Jaký význam má BaO v těchto materiálech?

6. Jakým způsobem byly voleny teploty temperace (tab. 4, 10, 16)?

7. Str. 55 (a dále i str. 95): Byla nadstechiometrie BaO experimentálně prokázána?

8. U spekter Ramanova rozptylu často chybí analýza/diskuze pásů, které se objevují v oblasti nižších hodnot Ramanova posunu (např. obr. 42, 47, 50, atd.). Uvítal bych diskuzi na toto téma.

9. Autor tvrdí, že Ramanův rozptyl na oktaedrech NbO_6 je mnohem intenzivnější než na fosfátových strukturních celcích. Proč tomu tak je?

10. Za jakým účelem byla studována transformace sklo-krystal?

11. Str. 87 „...Tento rozdíl není značný, nicméně poukazuje na určité změny v lokálním uspořádání kolem PO_4 tetraedrů v těchto sklech.“ Jaké změny?

12. Jaká je chyba stanovení $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{\text{tot}}$?


13. Tab. 13, 14: proč nejsou uvedeny hodnoty i pro skla z řady C a D?

14. Str. 94: autor diskutuje „vzrůstající propojenost“, „optimální propojenost“ aj. Prosím o bližší komentář. Proč je maximum T_g a T_d u $x = 40\% \text{ MoO}_3$, zatímco minimum α u $x = 50\% \text{ MoO}_3$? Autor dále uvádí (nejen na str. 94), že „Chyba měření je menší než velikost symbolu.“ Toto tvrzení nemá dle mého názoru fyzikální ani jiný smysl.

Závěr

Přes uvedené připomínky a komentáře Ing. Petr Kalenda bezpochyby prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, hodnotím ji jako velmi kvalitní a vypovídající o velmi dobré úrovni výzkumné práce disertanta. Proto jeho práci jednoznačně **doporučuji** přijmout k obhajobě.

V Pardubicích 7. 11. 2017


prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.

**Oponentský posudek disertační práce Ing. Petra Kalendy
„Studium struktury a vlastností fosfátových a borofosfátových skel barnatých
modifikovaných oxidy niobu a molybdenu**

Předkládaná disertační práce se zabývá experimentálním studiem skelného systému BaO-B₂O₃-P₂O₅ modifikovaného přísadkou Nb₂O₅ a MoO₃. Skelné systémy byly proměřeny ve vhodně zvolených kompozičních řadách tak, aby bylo možno vyslovit obecnější závěry ohledně vlastností a struktury zvoleného systému.

Práce je rozdělena do tří základních celků. V teoretické části, o rozsahu dvaceti devíti stránek, jsou shrnuty dostupné informace o studovaných skelných systémech a je uveden základní popis použitých experimentálních metod.

Druhá část je věnována experimentálním postupům. Nicméně, její rozsah, šest a půl stránky, ukazuje na nerovnoměrné rozdělení do jednotlivých kapitol. Například značná část popisu metod v teoretické části by se spíše hodila použít v tomto odstavci. Co v této kapitole postrádám, a nakonec i v celé práci, je analýza experimentálních chyb a nejistot. U některých prezentovaných grafů a tabulek se uvádějí chyby, ale není jasné, jestli se jedná o chyby statistické, odhady vycházející z přesností metod apod.

Třetí část předkládá získané výsledky s diskusí. Získané experimentální výsledky jsou pro každý systém členěny do podkapitol Fyzikálně-chemické vlastnosti (spíše termodynamické vlastnosti), Termické vlastnosti, Struktura, případně Krystalizace a Transformace sklo-krystal. Oddělení diskuse od výsledků by dle mého názoru nejenom významně pomohlo čtivosti, ale samotného autora by přinutilo zaměřit se na obecně platné zákonitosti přesahující hranice jedné kompoziční řady. Zásadně pak postrádám kapitolu shrnující chování Nb a Mo v BaO-B₂O₃-P₂O₅ sklech.

Formální stránka disertace je na požadované úrovni, přestože k významnému zlepšení by vedlo pouhé nekopírování grafů a tabulek. Přepsání tabulky zabere pár minut a předělání grafu umožní dnes řada programů; u novějších přístrojů je pak možnost exportu ve vhodných formátech. Práce s pevnou mezerou by rovněž přispěla k lepší čitelnosti, viz např. „...s x = 10-40...“ na str. 51. V práci by se měla používat jednotná notace, např. použití 25BaO.5MoO₃.25P₂O₅ versus 25BaO-5MoO₃-25P₂O₅. Použití „sec“ jako označení jednotky, str. 45, se dalo jistě vyhnout, stejně tak jako nezvyklému použití „30 cN“ místo prostých „0,3 N“. Jednotkou pro hranolek o rozměrech 20x5x5 je „mm³“, a ne „mm“, titulek k obr. 9 postrádá jedno „x“, titulek k obr. 54 zase jedno „u“ atd. Mezi formální nedostatky lze zařadit i klasifikaci Q-motivů, str. 14 a 15, kde chybí oblast Q⁰ a Q¹ a chybně je označena oblast c), která neplatí pro všechna x > 0,5. Kam se poděla dvojná vazba na obr. 2 u Q², Q¹ a Q⁰ motivů? Mezi polyfosfáty a ortofosfáty se nachází ještě pyrofosfáty. Na obr. 3 (tetraborát) je na pozici B chybně umístěný O (daň za slepé kopírování?). Z pohledu strukturních úvah se mi nelíbí nejednotné používání, či spíše nepoužívání, strukturní notace a uvádění nábojově nevykompenzovaných struktur, např. obr. 4, BO₄, NbO₆ apod, nejednoznačná identifikace strukturních jednotek, např. „celky se dvěma vazbami P-O-Mo..., vazby B-O..P, B-OB, P-O-P, B^{IV}-O-B^{IV}, P-O...Na⁺ atd. V textu lze nalézt řadu problematických formulací: „dokonale pružná srážka“, „vzájemná výměna energie mezi fotony a molekulami měřené látky“, „...prášek hustoty 4.5 g.cm⁻³“ (použitá desetinná tečka a předpokládám, že jde o hustotu krystalu nebo polykrystalu, a ne prášku). Upozorňuji, že v pevné látce neinteraguje světlo s molekulami a energie v rovnici (9) neodpovídá pásu, ale píku (přechodu mezi dvěma vibračními hladinami), a

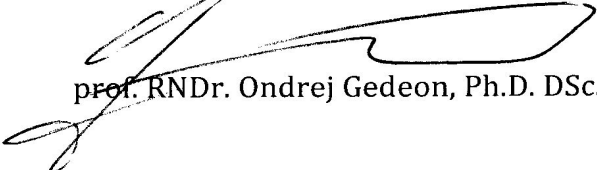
co se myslí tím, že „přítomnost elektronů ve vyšších vibračních stavech je méně pravděpodobná“ je mi záhadou.

Pro diskusi bych navrhol zodpovědění následujících otázek:

- Na str. 34 se uvádí, že dochází v binárním skle $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ dochází k přerušení vazeb P=O . Prosil bych doplnit o strukturní představu (nábojově a stechiometricky vybalancovanou).
- Skutečně se předpokládá vznik dvojné vazby Mo=O , str. 37?
- Systém $40\text{BaO}\cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ se má skládat, v rámci binárního modelu, ze dvou třetin Q^2 a jedné třetiny Q^3 . Nicméně na straně 57 autor uvádí experimentální hodnoty 74% a 26%, což minimálně znevěrohodňuje udávanou chybu 2%. Na stejné straně se uvádí, že přidavek B_2O_3 vede k Q^n s menším n. Může být vysvětleno jakým mechanismem?
- V systému $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ se u vyšších hodnot B_2O_3 objevují struktury $[\text{BO}_3]$, a to i přes dostatek nábojových kompenzátorů ve formě Ba. Navíc je dokumentována přítomnost vazeb B-O-B. Nedochozí k fázové separaci borité a fosfátové fáze?
- U skla $50\text{BaO}\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3\cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$ se uvádí pouze přítomnost $[\text{BO}_4]$. Současně je spektrum ^{31}P NMR interpretováno jako superpozice Q^2 a Q^1 . Může být vysvětlena přítomnost Q^1 ?
- Vnesení Nb do skelné matrice znesnadňuje interpretaci experimentálních dat. Jednak je Nb polyvalentní prvek, takže nelze vyloučit jiné koordinace než šest a jednak pro předpokládaný oktaedr potřebuje Nb nábojovou kompenzaci. Obr. 77 navíc ukazuje, že vazbu P-O-Nb interpretuje ^{31}P NMR podobně jako Ba-O-P. Obr. 62 dokumentuje, že vnášení Nb vytváří preferenční vazby s Ba, a to nejenom na úkor P ale i B (pro mě překvapivě). Komplikaci přináší i zjištěná klusterizace Nb (vazby Nb-O-Nb). Lze jednoduše popsat roli Nb ve skelné matici? Může docházet/dochází k fázové separaci ve skle? Lze očekávat i jinou než oktaedrickou koordinaci Nb?
- Vliv Mo na strukturu základní matrice by měl být oproti Nb zdánlivě jednodušší, jelikož pro své oktaedrické uspořádání nepotřebuje nábojovou kompenzaci. Ovšem podobně jako i Nb se zdá, že nelze rozlišit P-O-Ba od P-O-Mo. Musím se nicméně pozastavit u dobře definovaného systému $\text{BaO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$, který má být tvořen pouze Q^2 jednotkami. Dle tabulky 15 se nachází ve skle 4% Q^1 . Pokud uděláme opačný přepočít, zjistíme, že kvantifikace Q^1 a Q^2 vede ke stechiometrickému systému s přebytkem kyslíku ($\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{BaO}+0,04\text{O}$). Má otázka přirozeně zní, nakolik je stechiometrie uváděná v tabulkách reálná a nakolik je reálná uváděná přesnost Q-quantifikace.
- Velké množství experimentálních dat přímo vybízí k vytvoření strukturního modelu na rozhraní SRO, MRO. Například by bylo zajímavé zjistit jaká je konektivita jednotlivých strukturních motivů na škále binární - náhodný.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že disertační práce ing. Petra Kalendy splňuje všechny náležitosti disertační práce. Výsledky byly opublikovány v impaktovaných odborných časopisech s kvalitní oponenturou a svědčí o kvalitě a významu práce. Obzvláště oceňuji velké a systematické množství získaných experimentálních dat. Doporučuji proto, aby práce byla přijata k obhajobě a po úspěšném obhájení byl jejímu autorovi udělen titul Ph.D. v oboru Chemie a technologie anorganických materiálů.

V Praze 8. listopadu 2017


prof. RNDr. Ondrej Gedeon, Ph.D. DSc.

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Technická univerzita v Liberci

Studentská 2

461 17 Liberec

Oponentní posudek
na disertační práci Ing. Petra Kalendy
„Studium struktury a vlastností fosfátových a borofosfátových skel barnatých
modifikovaných oxidy niobu a molybdenu“

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi fosfátových a borofosfátových skel. Pro charakterizaci připravených vzorků byla použita řada experimentálních technik jako Ramanova spektroskopie, NMR, žárový mikroskop, rtg difrakce, dilatometrie a DTA.

Cíle práce nejsou samostatně definovány, jsou však patrné z anotace, závěru a obsahu práce. Jinak je celá práce přehledně uspořádána.

Teoretická část je dobře a přehledně zpracována a až na několik nepřesností je napsána věcně. V experimentální části jsou popsány postupy přípravy vzorků i postupy měření. Některé údaje však nejsou dostatečné nebo úplně scházejí (viz dále). V kapitole Výsledky a diskuse jsou postupně popsány jak získané výsledky, tak je ihned provedena i jejich diskuze.

Získané výsledky jsou přehledně uspořádány, logicky prezentovány a interpretovány. Diskuze i závěry jsou logické, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků, v textu je však řada nepřesností, jak je uvedeno dále. Celkový rozsah experimentálních prací je značný.

Po formální a jazykové stránce není práce jako celek dobrá, obsahuje velké množství drobných chyb a nepřesností. Například je nekorektní vyjadřování číselných hodnot s jednotkami (číslo a jednotka bez mezery), nejednotnost v názvosloví (fosfáty – fosforečnany apod.), desetinné tečky místo čárek nebo překlipy. Doktorand evidentně nevěnoval dostatečnou pozornost a pečlivost závěrečné úpravě textu, což významně snižuje kvalitu práce jako celku.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. s. 23 zbytečné opakování informací o magickém úhlu
2. s. 39 atomové místo hmotnostní číslo
3. s. 42 chybí údaje, zda a jak byly vzorky chlazeny, taktéž u některých metod chybí údaje, zda byl použit nechlazený nebo přechlazený materiál (výsledky některých metod mohly být ovlivněny)

4. s. 43 nepřesnosti ve vzorci (20) a jeho vysvětlení (ρ_s a ρ_2)
5. s. 43 při protřepávání ke stanovení chemické odolnosti nemohlo dojít k otlučení vzorku?
6. s. 44 při T_d nezačíná deformace (ta už začala dříve), ale při této teplotě je již tak velká, že dochází vlivem síly přítlaču ke zkracování vzorku
7. s. 45 poloměr goniometru RDA je 217,5 cm ?
8. s. 49 v textu je uvedeno, že u vzorku $40\text{BaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ nešlo získat DR, ale v tabulce 2 tento údaj je a naopak chybí pro sklo $40\text{BaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$
9. s. 55 konec textu – nejasné formulace
10. s. 59 chemický posun u Ramanovy spektroskopie ?
11. s. 62 velmi chudá diskuze k výsledkům ^{11}B MAS NMR
12. s. 63 obsah 0-20 mol % Nb_2O_5 pro řadu s konstantním obsahem 20 mol % Nb_2O_5
13. s. 73 odkud je oblast sklotvornosti v obr. 71 ? Asi chybí odkaz
14. s. 74 Rozpustnost kovů alkalických zemin .. ?
15. s. 81 difraktogramy pro řady A a C ? (jsou jen řady A a B)
16. s. 104 T_g z DTA $497,3 \pm 2$ °C ?? „Stanovit“ desetiny stupně z křivky DTA je velmi neseriozní
17. s. 105 v obrázku 113 je výsledek DTA nebo DSC ?

Dotazy

1. Jakým způsobem byly stanoveny teploty pro přechlazení jednotlivých vzorků ?
2. Které výsledky použitých experimentálních metod mohly být ovlivněny použitím nevychlazených vzorků ?

Závěr

Ing. Petr Kalenda prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků. Proto jeho práci i přes řadu výše zmíněných nedostatků doporučuji přijmout k obhajobě.

V Liberci 21.11.2017



Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.