

Oponentní posudek na práci

„Vliv přídavku stříbra na vlastnosti skla (GeS₂)₅₀(Sb₂S₃)₅₀
&
statistický model iontové vodivosti ve skelných materiálech“

Ing. Maxe Fraenkla

Posuzovaná dizertační práce se zabývá výzkumem speciálních polovodičových skel obsahujících chalkogenidy germania dopované stříbrem.

V teoretické části předkládá Ing. Fraenkl souhrn obecně známých a publikovaných poznatků, proti nimž nelze vznášet námitky týkající se vědeckého obsahu. Její rozsah – více než 30 stran – představuje zhruba jednu třetinu z celé práce. Další úseky, představující 2/3 objemu disertační práce, popisují vlastní výsledky získané doktorandem.

K popisu stavu atomů stříbra ve studovaných materiálech skelné povahy je použit výběr experimentálních, často pro běžná česká pracoviště poněkud exotických metod, například studování pohybu ionů Ag pomocí radioaktivních izotopů stříbra. Správně je využita Ramanova spektroskopie, popisující okolí stříbrných iontů z hlediska vazby těchto atomů na ostatní částice v bezprostředním okolí. O ty se pak autor opírá při vysvětlení některých experimentálních dat.

Celkově je práce významným příspěvkem k poznání vlastností polovodičových skel na bázi germania, zejména jejich měrné elektrické vodivosti způsobené interakcí iontů s okolní skelnou maticí.

K práci mám některé připomínky a dotazy.

Obrázky č. 1 a 2 jsou reprodukce vynikajících uměleckých děl, podle mého názoru mají téměř nulovou souvislost s teorií a daty týkající se vodivosti iontových vodičů. Jejich včlenění do dizertační práce je dost problematické.

K obr. 1.1 by bylo vhodné alespoň stručné vysvětlení příčiny zlomu na křivce; to může být způsobeno změnou krystalové struktury matrice a tím usnadnění iontů v tuhé látce.

Postrádám označení a popis obr. 5. Co znamenají termíny „krátký“ a „dlouhý“ čas ?

Obr. 1.6 : k čemu srovnání vodného roztoku NaCl s vodivostí pevné látky (skla dopovaného ionty Ag)?

Obrázek 1.7 vpravo nemá popis jednotek na Y ose.

Je důsledně oddělená část obecné teorie od části vlastních výsledků? Např. obr 1.6-1.10. Hodnoty jsou naměřené autorem dizertace nebo převzaté?

Obr. 1.11 : špatně rozlišitelné body pro různé teploty – mají být identické?

Existuje český ekvivalent sousloví „Radioactive Tracer Diffusion“?

Označení „stopování radioaktivního prvku“ vzniklo patrně jako chyba mechanického překladu.

Odkud je převzat obr 1.16 i s anglickými popisy?

V kap. 1,4,2 a i v další části práce se opakuje pojem „mikrony“ místo mikrometry.

Obr. 1.17 a 1.18 - vlastní práce nebo převzato z literatury ?

kap. 2.1. Co je „kývací pec“? str 34

str.35: $^{110m}\text{AgNO}_3$: myslí se tím isotop ^{110}Ag ?

V práci se objevuje jednotka Angström. Ta se již nežívá.

Vysvětlete větu „Vzorek $x=25$ byl separován na mikroskopické i makroskopické úrovni.“

Obr- 3.4. označení ES a CS jsou standardně užívána?

Str. 60 obr.5.1.– vysvětlete tento model

Práce je užitečná pro pochopení z hlediska chemie pevné fáze.

Pozoruhodná je změna mikrotvrdosti – její náhlý pokles při překročení jisté hranice svědčí o strukturálních změnách vyvolaných zvýšením koncentrace Ag.

Předložený mechanismus založený na porovnání difuze na krátkou a dlouhou závislost nebo „DC“ a „AC“ vodivosti naznačuje, že pohyb iontů stříbra není jednoduchý a tato skla jeví značnou nelinearitu vlastností.

Bylo by zajímavé doplnit údaje o měření optických IČ a VIS spekter, které u podobných systémů mohou doplnit poznatky o způsobu zabudování iontů Ag. Jak autor uvádí, dochází ke změně barvy skla přídavkem Ag.

Otázka: reagují vlastnosti těchto skel na okolní osvětlení?

Připomínky jsou většinou formálního rázu.

Práci doporučuji přijmout k obhajobě.



V Brně, 13.5.2019

Doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

Posudek oponenta disertační práce s názvem:

Vliv přídatku stříbra na vlastnosti skla $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$: statistický model iontové vodivosti ve skelných materiálech

Autor: Ing. Max FraenkI

Disertační práce je zaměřená na vlastnosti sulfidových skel s ionty Ag^+ vykazujících vysokou iontovou vodivost a na vytvoření obecnějšího statistického modelu iontové vodivosti ve sklech. Výzkum a vývoj nových pevných iontových vodičů je velmi aktuální, neboť mohou nalézt důležité uplatnění v oblasti bezpečných baterií s vysokou hustotou energie pro stacionární či mobilní aplikace a dále při konstrukci superkapacitorů či palivových článků.

Cílem práce byla příprava skel plánovaného složení v soustavě $\text{Ag}_x((\text{GeS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50})_{100-x}$, změření jejich elektrické vodivosti a dalších strukturních, transportních a mechanických vlastností pro formulování teoretického modelu iontové vodivosti. Na základě předložených výsledků disertační práce lze konstatovat, že se panu ing. Fraenkovi podařilo splnit stanovené cíle práce.

K dosažení cílů práce byly zvoleny vhodné postupy a metody, a tak experimenty poskytly potřebná data pro formulování a výpočet modelu. Jako velmi přínosné a původní hodnotím převod experimentálních výsledků na obecnější závěry ohledně rozdělení pohyblivosti iontů Ag^+ na bázi odhadu jejich energetických stavů poskytnuté vytvořeným statistickým modelem. Dále jsou zajímavé a původní výsledky zabývající se způsoby zapojení atomů Ag do struktury připravených skel a vliv této strukturní modifikace na sledované vlastnosti připravených skel.

Vytvořený statistický model iontové vodivosti poskytuje velmi užitečné informace o koncentracích pohyblivých a nepohyblivých iontových nosičů náboje, které jsou klíčové pro vývoj a optimalizaci nových pevných materiálů s vysokou iontovou vodivostí. Pokud bude možné tento model využívat i pro další skelné iontové vodiče, tak model poskytne velmi užitečný nástroj pro přesnější simulaci pohybu iontů v pevných elektrických vodičích, a tím se významně usnadní vývoj vysoce kapacitních zdrojů elektrické energie třeba pro alternativní ekologicky příznivější technologie.

Disertační práce řeší zadané téma na dobré vědecké úrovni, jež snese srovnání jak s domácím, tak světovým výzkumem v tomto oboru. Na základě přiloženého seznamu článků doktoranda je možné konstatovat, že výsledky disertační práce byly na potřebné úrovni publikovány v zahraničních časopisech a na mezinárodních konferencích. Proto lze usuzovat, že se jedná o perspektivního vědeckého pracovníka.

Na základě výše uvedených skutečností lze konstatovat, že předložená disertační práce splňuje podmínky samostatné tvůrčí vědecké práce a obsahuje původní výsledky. Proto tuto práci

doporučuji k obhajobě.

Na uchazeče mám následující otázku:

1. Jak lze vysvětlit naměřený růst iontové DC vodivosti s rostoucí koncentrací iontů Ag^+ , když podle modelu s rostoucí koncentrací iontů Ag^+ klesá podíl pohyblivých Ag^+ iontů?
2. Při měření komplexní vodivosti byla také naměřena závislost imaginární části vodivosti na frekvenci. Je možné tuto závislost rovněž využívat pro další doplnění informací o mechanismu iontového transportu ve sklech?
3. Jaký postup byste doporučil pro přenos modelu na stejná skla, ve kterých však místo iontových nosičů náboje Ag^+ budou ionty Li^+ nebo Na^+ ?

V Praze dne 3.6.2019



doc. Dr. Ing. Martin Míka

Oponentský posudek disertační práce Ing. Maxe Fraenkela

Název práce: Vliv přídavku stříbra na vlastnosti skla $(\text{GaS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$ a statistický model iontové vodivosti ve skelných materiálech.

Školitel: Prof. Ing. Tomáš Wagner, DrSc.

Obě témata posuzované práce, vliv přídavku stříbra na vlastnosti skla $(\text{GaS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$ a statistický model iontové vodivosti ve skelných materiálech, považuji za významné a vědecky zajímavé. Je to zejména s ohledem na praktický význam těchto materiálů, např. v oblasti konstrukce bezpečných Li baterií a v řadě dalších aplikací. Podle mého názoru téma práce 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 obecně s iontovou vodivostí ve sklech a zvláštností skel na bázi sulfidů Ge-Sb obsahujících stříbro a je schopen ji zasadit do širších souvislostí v rámci oboru studia skelného stavu. Autor přehledně popisuje podstatu defektů souvisejících s iontovou vodivostí ve sklech a objasňuje podobnosti s iontově vodivými krystaly, popisuje různé typy vodivosti ve sklech a rovněž metody, které lze použít k jejich studiu. 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. Je to jednak vypracování statistického modelu iontové vodivosti ve sklech, tuto část považuje sám autor za nejcenější část své disertace, a také charakterizace devíti vzorků skla o složení $\text{Ag}_x((\text{GaS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50})_{100-x}$ s různým obsahem stříbra v rozmezí $x = 0-25$. Konstatuji, že 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. Popis experimentů je důkladný a vcelku působí promyšleně a věrohodně, rovněž výsledky působí přesvědčivě. Hloubka diskuse výsledků prokazuje, že autor nejen problematice velmi dobře rozumí, ale že má i celkově rozsáhlé znalosti jak z oblasti speciálních skel, tak i vysokou úroveň všeobecných chemických znalostí. Výsledky byly alespoň zčásti publikovány v časopisech uvedených na WOS a prošly tak mezinárodním recenzním řízením.

Základní charakterizace materiálů je založena především na spektroskopických metodách (Ramanova spektroskopie), dále SEM+EDS, XRD a DSC, byla měřena i jejich hustota v závislosti na složení. Nadto byly vzorky charakterizovány i z hlediska jejich elektrické vodivosti a také zajímavou a jistě užitečnou metodou RTD (Radioactive Tracer Diffusion) vypovídající o rychlosti difuze ve vzorcích chalkogenidových skel. 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. Zajímavá je i diskuse o zabudování stříbra do skelné matrice $(\text{GaS}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{50}$. Presentované výsledky prokazují, že disertant 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. Práce je sepsána pečlivě, a nemám k ní závažné námitky, spíše jen dotazy

Dotazy:

1. Obr. 4.4. Nezdá se mi, že graf je to zcela v souladu s tím, že, „molární objem skla klesá prudce a zhruba od 7 at% stříbra klesá pozvolna“. Proč jsou pro koncentraci 0 dvě hodnoty molárního objemu? S jakou chybou to bylo měřeno? Podobně obr. 4.6.
2. Nerozumím úplně rozdílům mezi difuzními koeficienty D_{Tracer} a D_{σ} . Proč jsou rozdílné?

Jako celek hodnotím práci jako velmi kvalitní. Negativní připomínky k ní nemám. Pozitivně hodnotím i dosavadní publikační aktivitu disertanta, čtyři publikace v kvalitních mezinárodních časopisech považuji za publikační aktivitu odpovídající požadavkům na udělení titulu PhD.

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

V Řeži 6. 6. 2019



Ing. Jan Šubrt, CSc.