

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Lucie Karolová

Název práce: Směsné pigmenty oxidického typu

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

Předkládaná disertační práce je zaměřena na přípravu a vlastnosti kasiteritových pigmentů obecného vzorce $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$ (a dopovaných variant) s výrazným zaměřením na získání fialových odstínů.

Práce má standardní členění a velmi dobrou formální úroveň. V textu prakticky nejsou překlepy nebo gramatická pochybení, kvalita grafů a obrazových příloh je výborná. Autorka se zároveň umí velmi dobře vyjadřovat, její text je jasný, podávané informace na sebe přirozeně navazují, uspořádání kapitol je logické. Vše dohromady působí na čtenáře velmi příjemně.

V úvodu autorka stručně popisuje motivaci výzkumu a jasně formuluje cíle práce. Teoretická část obsahuje základní informace o anorganických pigmentech, ale dále se autorka logicky soustřeďuje na kasiteritové pigmenty, další pigmenty s obsahem SnO_2 a potěšující je zařazení speciální kapitoly o fialových pigmentech. Teorie je doplněna popisem metod přípravy keramických pigmentů. Experimentální část je přehledná a detailní. Část s výsledky a jejich diskusí je skvěle uspořádána a ukazuje logickou cestu od prozkoumání vlivu složení a přípravy na vlastnosti základního pigmentu, jeho další vylepšování dopováním až k optimalizaci přípravy nejlepších kandidátů. Závěr práce pak zdařile sumarizuje získané výsledky.

Vědecký přínos práce je jednoznačný – byla detailně prozkoumána široká skupina vysokoteplotních pigmentů, z nichž některé mají velmi zajímavé fialové odstíny. Velká část výsledků byla publikována časopisecky (3 články) a formou konferenčních příspěvků (5 přednášek, 10 plakátových sdělení).

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

- Proč autorka používá obecný vzorec $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$, když ve všech studovaných pigmentech bylo $y = 2x$? Je v pořádku vzorec v nadpisu kapitoly 3.2 (str. 54)?
- Z dat v tabulce 10 autorka vyvozuje, že „S rostoucí teplotou syntézy a současně se vzrůstajícím obsahem chromoforu dochází k nárůstu hodnot d_{50} .“ (str. 51). Má autorka představu, jaká je chyba stanovení d_{50} ? Uvedené tvrzení (a jiná podobná v práci) by bylo vhodné doložit alespoň jednoduchým statistickým testem (např. ANOVA v Excelu).
- V diskusí termických přeměn spojených s přípravou pigmentů autorka uvádí „rozkladem $\text{Co}(\text{OH})_2$ na monoklinický Co_3O_4 “, „ Co_3O_4 oxiduje na CoO “ (obojí str. 55) nebo „dochází k oxidaci Tb^{3+} iontů na Tb^{4+} “ (str. 57). Může autorka vysvětlit, jak uvedené reakce konkrétně probíhají ve studovaném systému zahřívaném v atmosféře argonu (jak je uvedeno na str. 54)?
- Velmi se mi líbilo shrnutí výsledků v kapitole 3.2.4 a současně mne zarazilo, jak velké rozdíly mohou být v barevných vlastnostech mezi pigmenty aplikovanými v organickém pojivu a v keramické glazuře (obr. 27 a 28, str. 76 a 77). Jsou takové rozdíly běžné? Čím jsou způsobeny?

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

V Ostravě dne 21.3.2020.

V. Slovák

Posudok dizertačnej práce

Autor: Ing. Lucie Karolová

Názov práce: Směsné pigmenty oxidického typu

Školiteľ: doc. Ing. Žaneta Dohnalová, 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. Lucie Karolovej s názvom „Směsné pigmenty oxidického typu“ je práca s rozsahom 135 strán, ktorá zahŕňa aj desať strán prílohy s ilustračnými obrázkami. Z hľadiska počtu strán jej hlavnú časť tvorí experimentálna časť s výsledkami a diskusiou. Teoretická časť približne na 20 stranách tvorí iba malú časť tejto práce, avšak považujem ju za úplne postačujúcu. Výber tém je v nej logický. Zoznam použitej literatúry obsahuje 136 položiek. Až na niekoľko výnimiek, tieto práce boli publikované v tomto storočí, čo dokladuje relatívne krátku históriu pigmentov, ktoré sú predmetom tejto práce. Nie je preto prekvapujúce, že veľká časť z citovaných zdrojov je prístupná odbornej verejnosti v elektronickej forme. Všetky citované práce možno považovať za hodnotné.

Cieľ dizertačnej práce možno nájsť v závere úvodu. Je formulovaný jasne a na rozdiel od mnohých obdobných prác venovaných materiálovej anorganickej chémii na Slovensku, neobsahuje rôzne zbytočné ciele parciálnych experimentov, ktoré by mali byť súčasťou experimentálnych častí. Cieľ tejto práce možno skrátene vyjadriť ako optimalizáciu zloženia kasiteritových pigmentov s konkretizovaným rozsahom zloženia, pričom hlavnou vlastnosťou sú objektívne stanoviteľné parametre sfarbenia týchto pigmentov. Vzhľadom na reálny aplikačný potenciál týchto pigmentov v keramických glazúrach, sa v skutočnosti jedná o súbor rôznych vlastností pigmentov (napríklad krycie vlastnosti, termická a chemická stabilita). Experimentálne boli testované štyri metódy prípravy týchto pigmentov: keramická metóda, mechanochemická aktivácia suchých vzoriek, mechano-chemická aktivácia v neprítomnosti kvapalnej fázy (za sucha) a termické spracovanie reaktantov v teplotnom rozsahu 1200 °C až 1500 °C (kalcináciou).

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že téma predloženej dizertačnej práce je aktuálna a má aj reálne praktické využitie. Výber použitých experimentálnych metód a metód spracovania výsledkov zodpovedá vytýčeným cieľom. S prístupom riešenia zadania možno súhlasiť. Interpretácie výsledkov sú korektné. Závery dizertačnej práce sú pomerne rozsiahle. Možno oceniť, že sú prehľadne zoradené v poradí, zodpovedajúcim jednotlivým skupinám experimentov. Možno konštatovať, že so stanovenými cieľmi korešpondujú a stanovené ciele boli splnené.

Predloženú dizertačnú prácu hodnotím veľmi pozitívne ako z obsahového hľadiska, tak aj po stránke jej formálneho spracovania.

Pripomienky a otázky:

1. Poznámka k názvu dizertačnej práce. Vo všeobecnosti platí, že odborné práce by mali čo najlepšie vyjadrovať ich obsah. Názov tejto práce je však dosť všeobecný, pretože oxidické pigmenty zahŕňujú pomerne veľké spektrum látok, ktoré je značne širšie ako skupina pigmentov sledovaná v tejto práci. Preto snád' vhodnejší by bol názov „Oxidické pigmenty

na báze.....atď. alebo „Optimalizácia prípravy pigmentov na báze určených pre keramické glazúry.

2. Poznámka k výberu kľúčových slov. Problém naznačený v predchádzajúcom bode bolo možné vyriešiť aj zaradením kľúčových slov vyjadrujúcich aspoň všeobecne zloženie sledovaných pigmentov. Tiež by som zmenil slovo kasiterit za kasiteritové pigmenty (v ich anglickej verzii).
3. Obe poznámky v bode 1. a 2. sú podstatnými z hľadiska vyhľadávania odborných informácií v informačných databázach. Na druhej strane je pravdou, že väčšina dizertačných prác sú skôr jednoúčelové práce zamerané na preukázanie určitých odborných schopností a na škodu vecí sa iným spôsobom veľmi nevyužívajú. Hlavný informačný dôraz sa tak kladie na publikácie autora, avšak aspoň na Slovensku často oba typy prác vzájomne obsahovo nekorešponujú, pretože sa prednostne hodnotia iba počty týchto publikácií.
4. Pri mechano-chemických prípravách pigmentov sa v oboch prípadoch (mletie za mokra a mletie suchých vzoriek) použil jeden (rovnaký) čas mletia reaktantov (5 hodín). Jedná sa zrejme o dobu mletia, ktorá je výsledkom nejakej predchádzajúcej optimalizácie. Tá by mala byť podľa môjho názoru nejakým spôsobom spomenutá napríklad citáciou na publikáciu alebo nejakú kvalifikačnú prácu, napríklad diplomovú alebo dizertačnú prácu.
5. Aký je dôvod prídavku etanolu do vody v prípade „mokrého mletia“. Nedochádza v tomto prípade k výraznému zahrievaniu obsahu mlecej nádoby?
6. Nepochybujem o tom, že séria obrázkov v prílohe zobrazuje reálne vzorky. Prekvapujúce na týchto obrázkoch je však ich plošná farebná homogenita bez prítomnosti povrchových nerovností a akýchkoľvek detailov. V tejto súvislosti by som chcel vedieť, ako boli tieto obrázky urobené. Prvé možné vysvetlenie by bolo to, že sa jedná o výrazne zmenšené obrázky. Je to tak?

Záver:

Na základe predloženej dizertačnej práce s názvom „Směsné pigmenty oxidického typu“ odporúčam prijať prácu k obhajobe a po jej úspešnom obhájení udeliť Ing. Lucii Karolovej akademický titul „**philosophiae doctor**“.

Bratislava, 8. 3. 2020

Prof. Ing. Karol Jesenák, Ph.D.

SMĚSNÉ PIGMENTY OXIDICKÉHO TYPU

Ing. Lucie Karolová se ve své disertační práci zabývá syntézou a popisem pigmentově aplikačních vlastností vysokoteplotních kasiteritových pigmentů. Hlavní důraz byl kladen především na získání sytých modrofialových až fialových odstínů, zejména po aplikaci do keramické glazury.

Z tohoto důvodu byl zkoumán vliv rostoucího množství iontů kobaltu a teploty syntézy na barevné vlastnosti pigmentů obecného vzorce $\text{Sn}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{P}_y\text{O}_2$. Množství iontu kobaltu bylo zvoleno jako $x = 0,01 - 0,06$ a $0,08$ a $0,1$. Syntéza pigmentů probíhala při teplotách 1200 až 1500 °C s výdrží 3 hodiny. Jako nejvhodnější se ukázala koncentrace odpovídající $x = 0,08$. Od této koncentrace byly odvozeny pigmenty $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$, kde v roli druhotných chromoforových složek vystupoval cer, praseodym, terbium, zirkonium, titan, mangan a křemík. Práškové materiály o složení $\text{Sn}_{0,752}\text{Co}_{0,08}\text{P}_{0,16}\text{Z}_{0,008}\text{O}_2$ (kde $Z = \text{Tb}, \text{Ti}, \text{Mn}$) byly podrobeny dalšímu výzkumu, který se týkal změny způsobu přípravy. K tomuto účelu byla zvolena metoda suché a mokré mechanické aktivace.

Syntéza kasiteritových pigmentů probíhá nejefektivněji při vysokých teplotách kalcinace, jejich výroba je tedy energeticky náročná. Za účelem snížení teploty syntézy a podpory reakce v tuhé fázi byly do reakční směsi barevně nejzajímavějších pigmentů přidávány tzv. mineralizátory, přičemž byl sledován vliv jejich přítomnosti na výslednou barvu pigmentu a případně též na snížení teploty syntézy těchto sloučenin.

Při experimentování postupovala autorka systematicky. Kvalitu připravovaných pigmentů hodnotila logickým způsobem za použití moderní experimentální techniky, především metody rentgenové difrakční analýzy, měření distribuce velikosti částic, termické analýzy a také objektivního měření barevnosti.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

- byly připraveny nové ekologicky přijatelné vysokoteplotní modrofialové pigmenty odvozené od stabilní kasiteritové struktury
- byl nalezen vhodný poměr obsahu Sn, Co a P
- byl odzkoušen vliv druhotných chromoforových složek (Ce, Pr, Tb, Zr, Ti, Mn, Si)
- byla nalezena optimální teplota kalcinace pro přípravu pigmentů
- u barevně zajímavých pigmentů byla dále zkoumána možnost přidávkem mineralizátorů snížit teplotu kalcinace, resp. příznivě ovlivnit jejich barevné vlastnosti
- byl sledován vliv přítomnosti mineralizátorů na střední velikost částic d_{50} vybraných pigmentů
- bylo ověřeno fázové složení pigmentů
- vedle klasického keramického způsobu přípravy pigmentů byla vyzkoušena i metoda suché a mokré mechanické aktivace

- o pomocí objektivního měření barevnosti byly ověřovány barevné možnosti u pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému a do keramické glazury G 07410

Práce je velmi rozsáhlá, a to jak nadprůměrným počtem stran, tak i množstvím experimentálních výsledků. Osmnáct příspěvků na českých i mezinárodních odborných konferencích a jedna publikace v renomovaném českém vědeckém časopise pak svědčí o schopnosti autorky experimentální data vyhodnotit, interpretovat a prezentovat odborné veřejnosti. Disertační práce je významným příspěvkem ke zmapování možností využití vysokoteplotních kasiteritových pigmentů.

K předkládané práci mám několik dotazů a připomínek:

- 1) Proč byla kalcinace všech pigmentů prováděna s výdrží po dobu 3 hodin? Vychází tato doba z předchozích pokusů, např. ze stanovení stupně zreagování?
- 2) Vzhledem k tomu, že z použitých koncentrací chromoforu – kobaltnatých iontů – se ukázala jako nejvhodnější koncentrace $x = 0,08$, bylo by zajímavé ověřit těsné vedlejší koncentrace $x = 0,07$ a $x = 0,09$, zda by nebyly barevně ještě zajímavější.
- 3) Zkusila doktorandka připravené pigmenty porovnat s nějakým standardem? Nabízí se např. v teoretické části zmiňovaná kasiteritová violet (Chrome Tin Orchid Cassiterite).
- 4) Chybí obr. 4 (nebo byl přeskočen v číslování). Stejně tak zřejmě vypadla čísla obrázků 16 a 36. Dále chybí obrázky 40, 42 a 44. Z popisků obr. 32 a 33 vypadly pigmenty připravené metodou mechanické aktivace za mokra (MM).
- 5) V rovnici 1 na str. 46 je špatně vyčíslen P (v následující konkrétní rovnici 2 je již vyčíslení v pořádku). Pro úplnost by bylo vhodné uvést i vyčíslenou rovnici se sekundárními chromoforovými složkami (Z).
- 6) Na str. 102 v tabulce 35 u pigmentu s mineralizátorem MgO-MgCl₂ při teplotě 1400 °C vypadá hodnota souřadnice b* spíše jako chyba, než jako výjimka.

Ing. Lucii Karolové se podařilo splnit všechny odborné a legislativní požadavky kladené na doktorskou disertační práci. Z těchto důvodů doporučuji, aby disertační práce byla přijata k obhajobě.

Kolín 1.4.2020

Ing. Miroslava Jarešová, Ph.D.

Lučební závody a.s. Kolín

Pražská 54

280 02 Kolín II