

## Oponentský posudek disertační práce:

**Ing. Monika Chládková:**

### **„Chemický model fosforečnanových skel s vápníkem a molybdenem”**

Předložená disertační práce je věnována fyzikálně-chemickým vlastnostem fosforečnanových skel s molybdenem a vápníkem.

Po stručném úvodu, kde autorka uvádí motivaci ke studiu těchto systémů, následují přesně definované vytčené cíle disertační práce. Cíle práce tak dělí celou disertaci do dvou částí, nejprve na binární molybdeno-fosforečná skla a poté na ternární skla, kde vápenaté ionty jsou substituovány ionty molybdenovými. Hlavním cílem práce pak bylo navrhnout chemické modely těchto skel.

Druhá kapitola je věnována popisu anorganických skel, autorka stručně a přehledně udává základní charakteristiky skelných systémů, na rozdíl od systémů krystalických. Dále se zabývá aplikačním potenciálem vápenato-fosforečnanových skel, zejména v oblasti biomedicíny. Přehledně tak shrnuje dosavadní úroveň problematiky, na kterou v dalších částech práce navazuje.

V další části kapitoly pak podrobně uvádí použitou metodiku studia skel. V první řadě Ramanovu spektroskopii, pak nukleární magnetickou rezonanci (NMR), elektronovou paramagnetickou rezonanci (EPR), rentgenovou fluorescenci (XRF). Z oblasti termických analýz pak uvádí termomechanickou analýzu (TMA) a diferenční skenování kalorimetrii (DSC), z metodiky mechanických vlastností uvádí studium povrchové energie a studium mikrotvrdosti (podle Vickerse). U všech metod autorka dosti detailně uvádí možnosti využití pro studium skel.

Následuje třetí kapitola – Experimentální část. V první části kapitoly popisuje autorka syntézu binárních a ternárních vzorků, včetně detailního nominálního složení. Současně uvádí možnou dekompozici některých vzorků během syntézy.

Dále následuje identifikace připravených vzorků – stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu, rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, NMR, EPR, rentgenová fluorescence, TMA a DSC a měření povrchové energie a mikrotvrdosti.

Nejcennější a nejrozsáhlejší část celé práce představuje kapitola čtvrtá, kde disertantka uvádí a diskutuje naměřené výsledky v rámci vytvořeného chemického modelu. Navržený chemický model představuje dle mého názoru nejucennější část celé práce, na rozdíl od jiných modelových přístupů pracuje s výsledným chemickým složením připraveného skla. Základem je pak kvantitativní prvková analýza pomocí XRF.

Chování transcendentních kationů, vytvářejících různé komplexy s kyslíkem, autorka demonstruje na případu molybdenu, kde uvádí případné oxokationty. Koncentraci zredukovaného molybdenu pak určuje pomocí EPR, jednotlivé fosforečnanové aniony určuje z výsledků MAS NMR spektroskopie. Ze získaných výsledků pak lze relativně jednoduše určit molární koncentrace jednotlivých chemických sloučenin tvořících získaná skla, jejich molekulové hmotnosti a molární objemy.

Z experimentálních výsledků se autorka nejprve věnuje binárním fosforečnanovým sklům s molybdenem. Zde se ukazuje, že reálné složení skel se odchyluje od nominálního, tím více, čím vyšší obsah  $P_2O_5$  tvořil nominální kompozici, tedy potvrzuje dekompozici na  $P_2O_5$  a vodu v průběhu syntézy skla. Tyto výsledky jsou dále podpořeny pomocí EPR,  $^{31}P$  MAS NMR, s upřesněním zastoupení fosforečnanových strukturních jednotek. Toto zastoupení bylo dále potvrzeno pomocí Ramanovy spektroskopie, kde vibrační spektra dokumentují postupný vývoj od metafosforečnanů po di- a ortofosforečnany. Na základě těchto výsledků autorka navrhuje chemický model binárních skel,

kde posuv reálných koncentrací odpovídá koncentračnímu intervalu sklotvornosti pro dvojmocné kovové kationy. Toto je názorně dokumentováno na obrázcích 38 a 39. Celý chemický model těchto binárních skel je pak prezentován v tabulce 3, koncentrační závislost sklotvorných složek je pak na obr. 41.

Tyto závěry jsou pak dále podpořeny pomocí výsledků termické analýzy a výsledky výpočtů měrné hmotnosti a molárního objemu. Všechny tyto výsledky ve srovnání s chemickým modelem jsou pak přehledně shrnuty v subkapitole 4.2.9.

Obdobným způsobem se disertantka věnuje problematice ternárních skel v subkapitole 4.3. Byly připraveny a studovány tři řady ternárních vápenato-fosforečnanových skel s molybdenem, formálně podle fosforečnanových strukturních jednotek označené jako řada di (A), meta&di (B) a meta (C).

Podobně jako u binárních skel, byla ternární skla nejprve identifikována dle jejich reálného složení. Z výsledků EPR bylo zjištěno, že odchylka od nominálního složení je přímo úměrná míře redukce molybdenu. Obdobně, ze spekter NMR byla stanovena koncentrační závislost fosforečnanových strukturních jednotek.

Obdobně, jako u binárních skel, byl z dosažených výsledků vytvořen chemický model pro všechny tři řady ternárních skel, přehledně prezentován na obrázcích 60 – 62. Stejně tak byly pomocí termomechanické analýzy stanoveny a diskutovány teploty skelného přechodu a koeficienty teplotní roztažnosti; u všech skel byly naměřeny hodnoty mikrotvrdomosti a povrchové energie. Z výsledků vyplývá, že najít korelaci mezi chemickým modelem (popisujícím objemové složení) a zejména povrchovou energií je velmi obtížné, protože se jedná o rozhraní sklo-vzduch a tedy povrch skla může být ovlivněn interakcí se vzdušnou vlhkostí.

V závěru práce autorka odpovídá na stanovené cíle a shrnuje detailní diskusi jednotlivých subkapitol. Hlavním výsledkem je, že byly navrženy chemické modely všech připravených skel a na základě těchto modelů byly objasněny kompoziční závislosti teplot skelných přechodů a koeficientů teplotní roztažnosti.

Následuje bibliografie práce, která obsahuje 77 citací.

K práci nemám žádné závažné výhrady, naopak oceňuji přehlednost, názornost a dobrou čitelnost celé práce. Zejména jsem ocenil dobrou čitelnost a názornost grafů. Po experimentální stránce práce obsahuje obrovské množství cenných původních experimentálních výsledků, na základě nichž byly vytvořeny příslušné chemické modely. Oceňuji celkem jednoznačnou diskusi jednotlivých výsledků v rámci takto vytvořených chemických modelů.

Práce je velmi dobře čitelná, čtenář ocení názornost a jednoduchost textu. Velmi mě potěšila jazyková a grafická úroveň práce.

Pouze po formální stránce bych vytknul nejednotné používání jednotek soustav SI a CGSM, ovšem pochopitelné vzhledem ke kontextu. Zcela chápu uvádění teplot ve stupních Celsia, ale teplotní rozdíl, a tedy i příslušné gradienty by měly být uváděny v Kelvinech (což je hodnotově totéž). To se vztahuje na uváděné rychlosti ohřevu (str. 41), a jednotky teplotní roztažnosti (grafy 42, 44 a 64). Stejně tak je po formální stránce zvykem značit magnetickou indukci jako B, nikoli jako H, což je obvyklý symbol pro intenzitu magnetického pole. Záměna je ale pochopitelná, protože v použité soustavě CGSM jsou číselné hodnoty stejné.

Závěrem rád konstatuji, že Ing. Monika Chládková předložila práci, která je jak po modelové, tak i po experimentální stránce významným příspěvkem do vysoce aktuálního výzkumu

fosforečnanových skel s výrazným aplikačním potenciálem. Navíc, jak plyne ze závěrečné kapitoly práce, část výsledků práce byla již publikována na mezinárodní úrovni.

Ing. Chládková jednoznačně prokázala schopnost samostatné vědecké práce, využití dostupného experimentálního vybavení, kritické analýzy výsledků a jejich interpretace v rámci vytvořených a detailně diskutovaných chemických modelů.

Práci doporučuji k obhajobě a rád věřím, že po úspěšné obhajobě bude Ing. Monice Chládkové přiznán titul Doktor (Ph.D.).

V Praze, 20. 7. 2022



doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.