

## Oponentský posudek disertační práce Ing. Jany Berounské

### SPECIÁLNÍ ANORGANICKÉ PIGMENTY NA BÁZI $\text{CeO}_2$

Ing. Jana Berounská se ve své disertační práci zabývá možnostmi přípravy netradičních vysokoteplotních pigmentů na bázi oxidu ceričitého dvoustupňovým způsobem. Cílem tohoto nového způsobu přípravy bylo snížit teplotu výpalu nutnou pro dosažení sytých a čistých barevných odstínů. Byl sledován vliv způsobu syntézy, přidávku praseodymu a teploty výpalu na barevné vlastnosti pigmentů. Pigmentová řada  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ , kde  $x = 0,1; 0,3$  a  $0,5$ , byla připravena dvěma způsoby, kalcinační teploty pro klasický suchý způsob byly  $1100, 1200$  a  $1300$  °C, pro dvoustupňový způsob  $700, 800, 900$  a  $1000$  °C. U dvoustupňového způsobu přípravy bylo nutno vždy přidávat k výchozí směsi mineralizátor, proto byl sledován i vliv použitého mineralizátoru ( $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ ) na výsledné barevné vlastnosti pigmentu  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ .

K možnému průmyslovému použití byly zkoumány také fyzikálně – chemické vlastnosti pigmentů typu  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ , a to velikost částic, měrná hmotnost, sytná a setřesná hmotnost, obsah vodorozpustných látek, měrný odpor vodných výluhů, pH vodných výluhů a stupeň zreagování pigmentů. U vybraných pigmentů připravených dvoustupňovým způsobem byla provedena rentgenová difrakční analýza k ověření fázového složení. V další části pak byla disertační práce zaměřena na zmapování barevných vlastností systému  $\text{CeO}_2 - \text{PrO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , kde dalším přidávaným prvkem byly oxidy vzácných zemin  $\text{La}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Byly připraveny pigmenty typu  $\text{Ce}_{0,95-x}\text{Pr}_{0,05}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , kde  $x = 0,05; 0,15; 0,25; 0,35; 0,65$  a  $0,85$ , a to jak klasickým suchým, tak dvoustupňovým způsobem s přidavkem mineralizátoru.

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, a také objektivního měření barevnosti.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

- byly připraveny nové ekologicky přijatelné vysokoteplotní oranžové až červeně hnědé pigmenty na bázi  $\text{CeO}_2 - \text{PrO}_2$
- vedle klasického suchého způsobu byl vyzkoušen i nekonvenční způsob dvoustupňové přípravy
- byly nalezeny vhodné poměry obsahu Ce vs Pr, resp. Ce vs Pr vs Ln, kde Ln = La, Nd, Y
- byla nalezena optimální teplota kalcinace pro přípravu jednotlivých typů pigmentů
- byl ověřen vliv přidávku mineralizátorů na výsledné vybarvení pigmentů připravených dvoustupňovým způsobem a také vliv přidávku mineralizátorů na teplotu kalcinace
- byl zjištěn vliv jednotlivých prvků ze skupiny vzácných zemin na barevné vlastnosti pigmentů typu  $\text{Ce}_{0,95-x}\text{Pr}_{0,05}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$
- byl sledován vliv promývacího činidla na barevné vlastnosti pigmentů
- bylo ověřeno fázové složení barevně nejzajímavějších pigmentů
- pomocí měření distribuce velikosti částic byla ověřena vhodnost pro keramické aplikace
- pomocí objektivního měření barevnosti byly ověřovány barevné možnosti u pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému a do keramické glazury G 07091

- byly stanoveny fyzikálně – chemické vlastnosti připravených pigmentů (měrná hmotnost, sypaná a setřesná hmotnost, obsah vodorozpustných látek, měrný odpor vodných výluhů, pH vodných výluhů a stupeň zreagování pigmentů)

Práce je velmi rozsáhlá, a to jak nadprůměrným počtem stran, tak i množstvím experimentálních výsledků. Třináct příspěvků na českých i mezinárodních odborných konferencích pak svědčí o schopnosti autorky experimentální data vyhodnotit, interpretovat a prezentovat odborné veřejnosti. Disertační práce je významným příspěvkem ke zmapování možností využití ekologicky nezávadných prvků ze skupiny vzácných zemin v oblasti vysokoteplotních pigmentů.

K předkládané práci mám několik dotazů a připomínek:

- 1) Jakým způsobem byly v případě přípravy pigmentů dvoustupňovým způsobem výchozí látky převedeny do suspenze? (mezi uvedenými surovinami postrádám nějakou kapalinu)
- 2) Zajímalo by mne, zda v případě ověřování vlivu promývacího činidla na barevné vlastnosti pigmentů bylo nějakým způsobem ověřováno chemické složení těchto pigmentů před a po promytí (např. energiově-disperzní rentgenovou analýzou).
- 3) V případě stanovení obsahu vodorozpustných látek byl u pigmentů připravených dvoustupňovým způsobem stanoven obsah vodorozpustných látek až 8,99%. Bylo ověřováno složení pigmentů před a po stanovení? Byla brána v úvahu přítomnost mineralizátoru?
- 4) Dále by mne zajímalo, jakým způsobem byl stanovován stupeň zreagování u pigmentů připravených dvoustupňovým způsobem – byl stanovován až po promytí destilovanou vodou?
- 5) Jak si autorka vysvětluje snižování stupně zreagování, ke kterému docházelo s rostoucí teplotou kalcinace u pigmentu  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$  (str. 97)?
- 6) S ohledem na rozsah textu je počet jazykových a typografických nedostatků velice nízký, pouze si dovoluji podotknout, že se v textu objevuje odkaz na literaturu 39 (např. str. 86, 89), která v seznamu Literatury není uvedena. Dále je na str. 38 chybně uveden odkaz na rovnici přípravy č. 15, správně má být 16. Vzorec č. 18 pak dokonce úplně chybí (str. 40).

Ing. Janě Berounské 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 10.9.2010



Ing. Miroslava Jarešová, Ph.D.

Lučební závody a.s. Kolín

Pražská 54

280 90 Kolín II

Oponentský posudek disertační práce Ing. Jany Berounské  
vypracované na téma *Speciální anorganické pigmenty na bázi CeO<sub>2</sub>*

Posudek na disertační práci Ing. Jany Berounské byl vypracován na základě žádosti (ze dne 2. 7. 2010, zn. CH-C/35-10) předsedy komise pro obhajobu disertační práce ve studijním programu P2832 doc. Ing. Bohumila Bernauera, CSc.

Disertační práce se zabývá přípravou anorganických pigmentů, které by měly poskytovat po jejich aplikaci v glazuře růžově oranžové a červenohnědé odstíny. Vedle klasického postupu, který spočívá v kalcinaci směsi práškových oxidů za vysokých teplot, až 1 300 °C, byl zejména testován dvoustupňový způsob přípravy, kdy z výchozích látek, kterými byly síran ceričitý a oxid praseodymu spolu s přísadkou mineralizátoru, se při teplotě 400 °C připraví meziproduct, jež se po rozmělnění podrobí výpalu při teplotách 700 až 1 000 °C, popř. 1 100 °C. Uskutečněné experimenty lze rozčlenit do dvou základních skupin. První skupinu představují syntézy pigmentů provedené dvoustupňovým postupem nejprve s rozdílným a následně se stejným zastoupením ceru a praseodymu, kdy k výchozím surovinám byly přidávány tři druhy mineralizátorů, uhličitán sodný, draselný a lithný. Druhou skupinu tvoří experimenty, kdy k výchozím látkám, síranu ceričitému a oxidu praseodymu, byly navíc přidávány oxidy tří prvků vzácných zemin, a to lanthanu, neodymu a yttria. U všech syntetizovaných vzorků byly vedle jejich barevných vlastností stanoveny také stupeň zregování, rozpustnost ve vodě, velikost částic a jejich hustota.

Značný počet připravených vzorků anorganických pigmentů spolu s proměřením jejich vlastností se promítl do rozsahu disertační práce, která čítá 220 stran, kdy jenom závěr následující za zevrubnou diskusí výsledků se rozprostírá na více než 9 stranách. Téma práce vychází ze zkušeností získaných na katedře anorganické technologie při přípravě pigmentů obsahujících cer a praseodym tzv. suchým způsobem. Chronologický přehled poznatků z období posledních cca 15 let podává autorka na str. 23 až 27. Zde mi však chyběla citace jedné ze stěžejních prací citované pod číslem 27 v seznamu použité literatury. Předkládaná práce tak přispívá do mozaiky výsledků výzkumné skupiny zabývající se přípravou nových typů anorganických pigmentů. K práci nemám žádné připomínky zásadního významu. Pouze bych si dovilil uvést několik otázek do diskuse při obhajobě práce:

- Na s. 38 je uvedeno, že „v případě spečení vzorků během kalcinace byly pigmenty po vychladnutí rozmělněny ve vibračním mlýně“. Které vzorky byly tedy mlety a které vzorky nemusely být mlety? Jaké byly podmínky operace mletí? Byly dodrženy konstantní podmínky operace mletí?
- Mohla by autorka objasnit, proč je v rovnici (21) na s. 42 součinitel 2,5?
- Jaký byl důvod přidávat do směsi pigmentu a glazury právě 1,8 ml destilované vody (viz s. 45)?

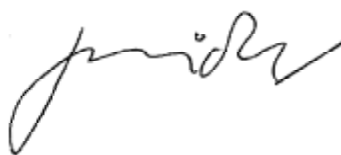
- Poněkud odvážné se mi zdá konstatování na s. 88, že „vliv teploty výpalu ... je takový, že nejprve s rostoucí teplotou hodnoty měrných hmotností klesají, avšak od teploty 1 200 °C dochází u všech obsahů praseodymu k jejich růstu“, když byly stanoveny hodnoty měrné hmotnosti pouze pro 3 hladiny teploty výpalu.
- Na s. 92–95 je pojednáno o rozpustnosti vzorků pigmentů ve vodě, kdy u vodných výluhů byla také proměřena jejich měrná vodivost a hodnota pH. Jednotlivé veličiny jsou diskutovány vždy s ohledem na zastoupení prvků (cer, praseodym) ve vzorku a teplotu výpalu. Jaká je ale korelace mezi množstvím vyluhovaných látek na straně jedné a měrnou vodivostí, resp. hodnotou pH na straně druhé?

Předkládaná práce je napsána pečlivě a má velice dobrou obsahovou i formální úroveň, takže některé drobné nedostatky nejsou v rozsáhlém textu snadno postřehnutelné. Přesto bych si dovolil uvést jednu poznámku:

- Na některých obrázcích znázorňujících závislosti mezi barevnými souřadnicemi, kdy dalším parametrem jsou teploty výpalu nebo zastoupení prvků, se jeví některé křivky nepřehledné (např. obr. 19) či hodnoty parametrů nesnadno identifikovatelné pro jednotlivé závislosti (obr. 38, 39, 40, 56, 57 na s. 154 a 57 na s. 158). Snad by pomohlo barevné odlišení parametrů, jejich zestručnění na 1 či 2 znaky, popřípadě přerušení osy pořadnic.

Autorka splnila cíl práce a ověřila, že dvoustupňový způsob přípravy anorganických pigmentů, kdy teplota kalcinace je menší než v případě jednostupňového postupu, umožňuje dosáhnout příznivějšího granulometrického složení, což lze pokládat za základní přínos řešeného tématu. Předloženou disertační práci Ing. Jany Berounské proto jednoznačně doporučuji přijmout k obhajobě jako jeden z podkladů k udělení akademického titulu Ph.D.

V Pardubicích 30. července 2010



prof. Ing. František Potůček, CSc.

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

## Oponentský posudek disertační práce ing. Jany Berounské

### „Speciální anorganické pigmenty na bázi $\text{CeO}_2$ “

V předložené disertační práci se autorka, ing. Jana Berounská, zabývá velice aktuálním problémem - přípravou nových typů růžových, oranžových a červených pigmentů, které by mohly nahradit dosud používané, ale ekologickým normám nevyhovující pigmenty pro vybarvování keramických glazur, plastů a nátěrových hmot. Cílem práce bylo nalézt postup přípravy těchto pigmentů se srovnatelnými barevnými vlastnostmi při nižší teplotě kalcinace a tedy při nižší energetické náročnosti než dosud používaným suchým způsobem. Práce je pokračováním dlouholetého výzkumu pigmentů na bázi oxidu ceričitého na Katedře anorganické chemie Univerzity Pardubice.

V první části práce autorka připravila klasickým suchým způsobem při třech teplotách kalcinace ( $1100 - 1300^\circ\text{C}$ ) pigmenty typu  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ , kde  $x = 0.1, 0.3$  a  $0.5$ . Pigmenty stejného složení syntetizovala též dvoustupňovým způsobem při čtyřech teplotách kalcinace ( $700 - 1000^\circ\text{C}$ ) za přídavku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jako mineralizátoru pro urychlení reakce výchozích látek a dosažení úplného zreagování při nižších teplotách. U připravených pigmentů studovala závislost barevných vlastností na obsahu praseodymu. Barevné vlastnosti pigmentů hodnotila na základě měření barevnosti po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu a do olovnaté transparentní glazury. Na základě získaných výsledků porovnála barevné vlastnosti pigmentů připravených oběma způsoby.

Ve druhé části práce studovala autorka vliv mineralizátorů ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) na barevné vlastnosti pigmentu  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$  připraveného dvoustupňovým způsobem a následně promytého čtyřmi činidly (destilovanou vodou, koncentrovanou a zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a zředěnou kyselinou sírovou).

U připravených pigmentů  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ , připravených klasickým suchým způsobem i dvoustupňovým způsobem přípravy, určila fyzikálně-chemické vlastnosti, které jsou důležitým parametrem z hlediska jejich aplikace (střední velikost částic, měrnou hmotnost, sypanou a setřesnou hmotnost, obsah vodorozpustných látek, měrný odpor vodných výluhů, pH vodných výluhů a stupeň zreagování pigmentů). U vybraných ověřila fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Ve třetí části práce studovala autorka barevné vlastnosti pigmentů  $\text{Ce}_{0.95-x}\text{Pr}_{0.05}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , kde Ln je lanthan, neodým a yttrium a  $x = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.65$  a  $0.85$ . Pigmenty syntetizovala klasickým suchým způsobem při čtyřech teplotách kalcinace ( $1100 - 1350^\circ\text{C}$ ) a dvoustupňovým způsobem při teplotách  $700 - 1100^\circ\text{C}$ . Dvoustupňová syntéza byla provedena za přídavku mineralizátoru  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Barevné vlastnosti pigmentů opět hodnotila na základě měření barevnosti po jejich aplikaci do organického pojivového systému v plném tónu a do olovnaté transparentní glazury. Na základě získaných výsledků porovnála barevné vlastnosti pigmentů připravených oběma způsoby. U vybraných pigmentů změřila velikost částic a ověřila fázové složení pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Dvoustupňovou syntézou při nižší teplotě kalcinace byly připraveny vysokoteplotní ekologicky přijatelné pigmenty se širokou škálou odstínů žluté, oranžové a hnědé barvy.
2. Byla nalezena vhodná kombinace koncentrace praseodymu a teploty kalcinace, která při dvoustupňové syntéze poskytuje pigmenty s barevnými vlastnostmi srovnatelnými s pigmenty připravenými klasickým suchým způsobem.
3. Bylo zjištěno, dvoustupňová syntéza poskytuje pigmenty se střední velikostí částic v intervalu vhodném pro přímou aplikaci do keramických glazur a není tedy nutné následné mletí, na rozdíl od pigmentů připravených klasickým suchým způsobem.
4. Byl nalezen vliv mineralizátorů na barevné vlastnosti připravených pigmentů.
5. Práce prokázala, že dvoustupňový způsob přípravy je výhodným novým směrem při výrobě anorganických pigmentů, který poskytuje širokou škálu barevných odstínů při nižší energetické náročnosti.


Práce je rozsáhlá jak počtem připravených pigmentů tak i množstvím experimentálních výsledků a její výsledky jsou přehledně uspořádány. Obsáhla je i publikační činnost autorky. Výsledky práce jsou předmětem třinácti příspěvků na domácích a mezinárodních konferencích. Práce je významným přínosem pro technologii výroby anorganických pigmentů, neboť připravené pigmenty mohou nahradit ekologicky nepřijatelné vysokoteplotní pigmenty pro keramických glazur a nátěrových hmot..

K předkládané práci mám několik dotazů a připomínek

- Homogenizaci reakčních směsí prováděla autorka v porcelánové třecí misce. Jakým způsobem homogenitu směsi posuzovala?
- V kapitole Experimentální část uvádí autorka přístroj použitý pro rentgenovou difrakční analýzu Seifert XRD7. Tímto přístrojem byla analyzována pouze část vzorků. Druhá část, jak vyplývá z kapitoly Výsledky a diskuse, byla měřena přístrojem D8 Advance. Tuto informaci by měla autorka doplnit i do experimentální části práce.

Ing. Jana Berounská, prokázala schopnost samostatně vědecky řešit zadané téma a srozumitelně interpretovat dosažené výsledky. Práce vyhovuje požadavkům kladeným na disertační práci a proto doporučuji její přijetí k obhajobě.

Pardubice 23.8.2010

  
Ing. Milan Vlček, CSc.  
Společná laboratoř chemie  
pevných látek ÚMCH AV ČR v.v.i. a UP  
Studentská 84  
532 10 Pardubice