

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Technická univerzita v Liberci

Studentská 2

461 17 Liberec

**Oponentní posudek
na disertační práci Ing. Jiřího Šubčíka**

„Studium struktury a vlastností fosfátových skel modifikovaných oxidy těžkých kovů“

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi zinečnatofosfátových a zinečnatoborofosfátových skel s přídavky MoO_3 , WO_3 nebo Sb_2O_3 . Skla byla připravena v masivní formě tavením a byly sledovány oblasti sklotvornosti ve vybraných kompozitních řadách. Pro charakterizaci připravených vzorků, hlavně jejich struktury, byla použita řada experimentálních technik jako infračervená a Ramanova spektroskopie, nukleární magnetická rezonance, termomechanická analýza, DSC, rtg. difrakce a elektronová spinová rezonance.

Cíle práce nejsou definovány samostatně, z textu však vyplývá, že cílem byla příprava a studium vlastností nových typů zinečnatofosfátových a zinečnatoborofosfátových skel. Celá práce je přehledně uspořádána tak, aby dosažení tohoto cíle bylo postupně dokladováno.

Teoretická část je velmi dobře a přehledně zpracována, je rozsáhlá a opírá se o 55 citací z celkového počtu 93 citovaných prací. Tato část práce je napsána věcně a dokazuje, že autor je s problematikou dobře seznámen a rozumí jí.

V experimentální části jsou popsány postupy přípravy masivních vzorků tavením. Hlavní pozornost je však věnována zjišťování vlastností připravených vzorků. Vedle stanovení hustoty, chemické odolnosti, termické analýzy, dilatometrie a rentgenové difrakční analýzy byla pro tento účel použita řada interpretačně obtížných metod, jako jsou infračervená a Ramanova spektroskopie, nukleární magnetická rezonance a elektronová spinová rezonance. Získané výsledky jsou přehledně uspořádány a v návazné diskusi logicky prezentovány a interpretovány. Závěry jsou logické, srozumitelné, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. Zde bych vyzvedl velmi značný rozsah experimentálních prací. Dosažené výsledky již byly průběžně publikovány (9 publikací a 17 přednášek nebo posterů na konferencích).

Po formální a jazykové stránce je práce velmi dobrá, obsahuje pouze menší množství chyb a nepřesností, jako například nepřítomnost mezery mezi číslem a jednotkou u údajů teploty nebo rozdělení čísla a jednotky na konci řádků.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. Nekorektní rovnice (17) na s. 44 z hlediska bilance elektronů
2. Tabulka 11 (s. 104), pravděpodobně chyba v hodnotě DR pro vzorek SDW3
3. P-OH skupiny ve sklech s vysokým obsahem P_2O_5 nevznikly absorpcí vody na hygroskopický oxid fosforečný, ale nemožností tepelné dehydratace kyseliny fosforečné během přípravy (s. 125, 3. odstavec).

Dotazy

1. V práci je popisována reakce sklovin s korundovým kelímkem (při termické analýze) projevující se termickým efektem. Při použití kelímku z oxidu křemičitého se efekt neprojevil. K reakci však také mohlo dojít (s menším termickým efektem) a to mohlo poznamenat další průběh křivek. Nebylo možné použít kelímkem z platiny nebo její slitiny?
2. Jaké teploty byly použity při tavení vzorků skel s oxidem antimonitým a byl kontrolován jeho obsah v produktu nebo jeho těkání při přípravě skel? Použité tavicí teploty byly až 1280 °C a při této teplotě již oxid antimonitý může významně tékat.

Závěr

Ing. Jiří Šubčík prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, které již byly z části publikovány. Proto jeho práci **doporučuji** přijmout k obhajobě.

V Liberci 30.7.2010

Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Prof. Ing. **Jaroslav Šesták**, DrSc., dr.h.c..
Senior Scientist, the Czech Academy of Sciences in Prague
Program Auspice, West Bohemian University, New Technology Research Center
Visiting professor, New York State University, Business School in Prague



♥ V stráni 3, CZ-15000 Praha 5, tel (+420) (2) 57214234,
Institute of Physics, Cukrovarnická 10, CZ-16253 Praha 6,
Email: sestak@fzu.cz, +420 2 fax 33343184 tel 20318559 ♣

Universita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc, děkan
Studentská 573
53210 PARDUBICE

V Praze dne 16. srpna 2010

Věc: Oponentský posudek dizertační práce Ing. Jiřího Šubčíka
“Studium struktury a vlastností fosfátových skel modifikovaných oxidy těžkých kovů“

Práce obsahuje 130 stran (úvodní teoretický popis 50 stran) a 93 citací, je napsána úhledně a přehledně, a ukazuje autorův dobrý nadhled nad problematikou charakterizace a popisu struktury fosfátových skel doplněných jak oxidy wolframu a antimonu tak jejich dalšími modifikačními kombinacemi, což v posledních letech nabylo značného objemu jak v oblasti teoretické tak i experimentální a což ukazuje vynikající přínos Univerzity Pardubice na tomto mezinárodním poli.

Dizertace je napsaná česky (a je škoda, že autor nenapsal dizertaci anglicky, viz dobrá anglická anotace), je hezky upravená a dobře se čte (mohla být ale vytištěna oboustranně). V práci chybí cílená úvaha, oddělenou od výsledků a diskuze, která by vymezila vlastní názor dizertanta na optimalizaci postupů, včetně odhadů perspektivy dalšího vývoje.

Přestože je práce napsána velmi metodicky, přesto postrádám některá přesnější vymezení, jako T_g (str. 21) nebo T_c (str. 50) a to ještě před jejich dalším používáním v textu.

V textu je často definována sklotvornost, což je silně experimentálně závislý parametr, takže její vymezení popisem “vylitím mezi dvě desky“ (str. 26, 49) není dostatečné, stejně jako údaj tavením v korundovém kelímku (str. 34).

Strukturní charakterizace skel na bázi spekter je vynikající a plnohodnotné, nicméně DTA data mohla být úplnější, místo prášku bylo možné použít kelímek s odlitým sklem (oddělení objemové a povrchové krystalizace), prázdný kelímek jako standard se používá výjimečně (obvykle za standard může sloužit už zkrystalované sklo). Ukázky DTA křivek (vedle četných spekter) jsou jen pro vícesložkové systémy (Zn-Mo/W-B-P-O) chybí však pro (Zn-Mo/W-P-O), stejně jako způsob odečítání charakteristických teplot..

Při popisu sklotvornosti by se dal i použít Hrubého koeficient $K_H = (T_c - T_g) / (T_m - T_g)$. (*Czech J. Phys. B22(1972)187*) nebo Poulainův koeficientu $(T_c - T_p) \cdot (T_c - T_g) / T_g$ (*M. Saad, M. Poulain, Material Science 19/20 (1987) 11*) rozšířený o teplotní šířku DTA píku $(T_c - T_p)$ (možno zpracovat na základě uvedených dat třeba z Tab. 8, kde i T_m je odečteno z DTA měření).

Pro charakterizaci fragility (ref. 90-91) bych použil i dřívější články, zejména autora Angella (např. C.A., Moynihan C.T., Hemmati M.: 'Strong' and 'superstrong' liquids, and an approach to the perfect glass state via phase transition, *J. Non-Cryst. Solids* 274, 319-331, 2000 nebo Angell, C.A.: Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids* 131-133, 13-31, 1991).

V oblasti deficitních oxidů se často používá termín "non-stoichiometry" a v oblasti struktury skel pak termín "NBO" (non-bridging oxygen), které v práci nejsou zmíněny.

i

Součástí dizertace by měl být i přehled předchozích prací, možná by bylo vhodné zařadit i starší citace, mimo jiné např. N.J. Kreidl, W. Weyl, *JACS* 20 (1941) 372 nebo první práce v oblasti NMR P. Bekenkap, *Vertes Ref. 20 (1966) 419*

Celkově jsem s prací nadmíru spokojen a to jak zpracováním, tak náplní, a práci hodnotím a zařazuji do lepšího průměru dizertačních prací odevzdávaných v souvisejících oborech materiálového výzkumu. Navíc zdůrazňuji, že dizertant ukázal nadstandardní publikační aktivitu, tj. 7 publikací v IF časopisech.

Dizertace splňuje požadavky kladené na dizertační práce jak MŠMT, tak University Pardubice a proto **doporučuji** práci k obhajobě a dizertanta k udělení titulu PhD.

S přátelským pozdravem

Jaroslav Šesták
Fyzikální ústav AV ČR, Sekce fyziky pevných látek

Posudek disertační práce J. Šubčík: „Studium struktury a vlastností fosfátových skel modifikovaných oxidy těžkých kovů“.

Disertační práce je věnována velmi aktuální problematice fosfátových a borofosfátových skel obsahujících skutečně zajímavé oxidy těžkých kovů (MoO_3 , WO_3 a Sb_2O_3) v koncentracích také velmi zajímavých. Práce je zpracována v klasickém formátu. V teoretické části, kapitola 2, která je na str. 11-54, jsou shrnuta základní fakta o Ramanově spektroskopii, klasické infračervené spektroskopii a o nukleární magnetické rezonanci. Autor se věnoval těmto metodám v sympatickém rozsahu v jakém je využil pro studium připravených skel. Dále jsou v této kapitole představeny MoO_3 , WO_3 a Sb_2O_3 a některá skla těchto oxidů. Tato část kapitoly 2 je zpracována pěkným způsobem s nadhledem, s věcným a logickým přístupem. Svědčí o opravdu dobrém přehledu autora, alespoň o problematice, která je předmětem jeho disertace. Experimentální část na str.55-62 přehledně shrnuje přípravu skel a některé detaily k diagnostikám užitým k charakterizaci skel. Fakt, že problematika DTA a DSC se objevila až zde a není zmíněna v teoretické části mi nevadí. Jedná se o metodiku na pracovišti notoricky známou a využívanou a její standardní užití pro charakterizaci skel resp.pro diskuzi fyzikálních vlastností uvedení teoretické části nevyžaduje. Výsledky disertace a jejich diskuze jsou přehledně, logicky a věcně shrnuty v kapitole 4 na str. 63-122, kde jsou samozřejmě též velmi pěkně ilustrovány a dokumentovány.. Konstatuji, že toto je snad první disertace z prací, které jsem v poslední době oponoval, kde kapitola výsledky a diskuze představuje prakticky 50% rozsahu disertace. V závěru disertace jsou výsledky přehledně shrnuty. Seznam literatury je přiměřený rozsahu práce a je též přiměřeně aktuální.

Formální chyby jsem nehledal, nicméně asi existují - poslední věta části 3.1.4.2. Sem bych zařadil i fakt, který ale autorovi zákonitě mohl uniknout, což je skutečně omluvitelné, že sklotvornost systému $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ i $\text{ZnO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ byla již popsána (V. Lesichkov, H.Gabrovski, R.Atamasova, God. Visch. Khim. Tekhnol. Inst., Burgas, 5(1968) 29 a N.V.Petrovikh, Vopr. Radioelektron IV (1963) 3 a H.Gabrovski, V.Lesichkov, N.Damyan, St. Damyan, God. Visch. Khim. Tekhnol. Inst., Sophia, 15(5)(1968) 339.)

Z věcného hlediska práce představuje pozoruhodně rozsáhlý příspěvek v oblasti fosfátových a borofosfátových skel obsahujících MoO_3 , WO_3 a Sb_2O_3 . V tabulkách je uvedeno 109 různých složení a většina z nich byla studována. Pro daný způsob přípravy byly nalezeny nové hranice sklotvornosti v systémech $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a $\text{ZnO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Byla připravena řada původních borofosfátových skel. Podstatným přínosem k diskuzi o struktuře jsou nepochybně výsledky NMR získané díky kvalitní spolupráci s kolegy z Francie. Vyhodnocení a diskuze Ramanových spekter a IR spekter je v souladu se stávajícími představami o základních strukturních motivech studovaných skel. Pravdou je, že v tak komplikovaných sklech rozhodujícím faktorem je solidní přehled relevantní literatury a samozřejmě

invence. Autor provedl neuvěřitelné množství experimentů, jen syntéz jsem napočítal 107, neuvěřitelné množství termoanalytických měření, měření Ramanových spekter a IR spekter.

Podle mého názoru experimentálních výsledků je v práci shromážděno možná na tři disertace. I vyhodnocení experimentů a jejich interpretace jsou provedeny velmi solidně a při tak neuvěřitelném množství experimentálních dat lze těžko žádat více.

K práci mám pár dotazů, poznámek:

1. Fakt, že MoO_3 snižuje hustotu taveniny je dosti zajímavý a implikuje možný problém se sklotvorností-nízká viskozita- nebezpečí krystalizace a současně zajímavé chování T_g a CTE. Dělal autor v tomto směru nějaké experimenty či úvahy?

2. Co bylo důvodem přípravy skel $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a $\text{ZnO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ s poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ZnO} \geq 1$ z navážek jen 2g?

3. Jaká je reprodukovatelnost měření CTE?

4. Model na str. 69, obr. 37c je analogický klasickým modelům chemicky uspořádaných stavů, čárkované křivky, kdy se výskyt vazby nebo entity řídí podmínkou maximalizace výskytu vazby/entity a pro nějaké specifické složení je její pravděpodobnost výskytu = 1. Oproti tomu experiment a plné křivky jsou standardním příkladem nahodilého uspořádání vazeb/entit tedy uspořádání, kde není žádná preference ve výskytu entit/vazeb a rozdělení uvažovaných vazeb/entit se řídí jen koncentrací komponent.

5. Trochu mi chybí něco co bych nazval pokusem o komplexní zhodnocení. Při neuvěřitelně rozsáhlém souboru dat a při solidní identifikaci strukturních entit se nabízí pokusit se například zhodnotit u studovaných skel vztah T_g a CTE.

6. Práce je skutečně velmi extenzivní, souvisí to např. s mapováním systému pro případné úvahy o aplikaci?

Závěr:

Autor prokázal nepochybně neuvěřitelnou pracovitost, schopnost velmi solidního zhodnocení literárních údajů i vlastních výsledků. Práce je psána kultivovaným jazykem. Obsahuje ohromné množství výsledků a nepochybně poslouží k další seriózní vědecké práci. Nadprůměrná publikační aktivita ilustruje fakt, že autor je schopen solidní vědecké práce a není pochyb, že předložená práce je:

disertabilní a doporučuji ji přijmout k obhajobě.

Ladislav Tichý