

OPONENTSKÝ POSUDOK

Doktorandskej dizertačnej práce

téma: **KASITERITOVÉ PIGMENTY**

doktorand: **Ing. Jakub TROJAN**

školiace
pracovisko: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Katedra anorganické technológie

oponent: prof. Ing. Beatrice Plešingerová, CSc., Fakulta materiálov, metalurgie a
recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

Práca spadá do kategórie experimentálneho výskumu hľadania vhodnej kombinácie chromofórových zložiek, ktoré v hostiteľskej mriežke kasiteritu (SnO_2) vygenerujú sýty fialový a pastelovo modrý odtieň. Je zameraná na prípravu pigmentov pre účely vyfarbovania farieb a glazúr, pričom zahŕňa porovnanie vplyvu troch spôsobov prípravy východiskových zmesí a teploty kalcinácie zmesí na syntézu a farebný odtieň pigmentu.

Práca predložená k obhajobe pánom Ing. J. Trojanom spĺňa všetky predpísané atribúty písomnej dizertačnej práce.

Po mierne obsírnom všeobecnom úvode v teoretickej časti sú postupne predstavené typy kasiteritových pigmentov, ich príprava a vlastnosti oxidov - dopantov. Zmienené sú tu aj bežné a v práci použité metodiky charakterizácie, hodnotenia kvality pigmentov. Je tu vidieť teoretická predpríprava doktoranda pred plánovaním a začatím experimentov.

Stručná, prehľadne zostavená experimentálna časť, hneď v úvode upozorňuje, že efekt parciálnej substitúcie Cr za prvky skupiny Ln (Pr, Ce, Tb) bude porovnávaný so základným pigmentom Cr-Sn-O. Po otestovaní vyfarbovacieho efektu vybraných prvkov rady Ln, sú ďalšie testy zamerané na hodnotenie vplyvu postupu (KKM, MA, SMS) prípravy východiskovej zmesi na farebný odtieň už len v systéme PrCr-Sn-O. Experimentálnu prácu zakončuje syntéza KKM kasiteritového pigment dopovaného Zn a Ta, čím sa otvára ďalšie pole štúdia tejto skupiny pigmentov.

Prehľadnosť prezentovaných a v práci diskutovaných výsledkov je daná dodržaním nemennej formy tabelácie údajov a grafickým zobrazením súradníc priradujúcich farebný odtieň. Tu je nutné podotknúť, že za účelom názornosti zmeny farebného odtieňa sa namerané údaje referenčných vzoriek (z tab. 5, 6 a tab. 10, 13) opakovane objavujú v ďalších tabuľkách, čo v odborných prácach nebýva zvykom.

V závere doktorand, vedomý si vplyvov sledovaných parametrov na kvalitu pigmentov (čistotu farebného odtieňa, sýtosť...), zhrňa fakty a jasne formuluje príčiny rozdielov a prednosti postupov príprav pigmentov typu PrCr-Sn-O. Úspešnou prípravou pastelovo modrého pigmentu s dopantmi Zn/Ta doktorand zakončil dizertačnú prácu a možno aj naznačil ďalšie smerovanie svojho výskumu.

Prácu uzatvára rozsiahly zoznam literatúry, z ktorej doktorand čerpal, kde značnú časť tvoria práce voľne prístupné na internete.

K výsledkom práce mám nasledujúce otázky, s ktorými sa obraciam na doktoranda:

- Komerčný pigment K 373 16 je na báze Cr/Sn-O. Vami pripravený základný pigment Cr-Sn-O bez ďalších prímiesí nemá zhodný odtieň. Čo je príčinou? Rozdielny pomer Cr:Sn-O, alebo prímies?
- Je pripravený fialový pigment na báze PrCr-Sn-O syntetizovaný SMS ekologicky a ekonomicky viac prijateľný ako komerčný referenčný pigment?
- Porovnávali Ste 3 postupy príprav zmesi (KKM, MA, SMS). Z hľadiska nákladovosti a reprodukovateľnosti odtieňa, ktorú metódu by Ste preferovali v priemyselnom rozsahu výroby LnCr-Sn-O pigmentov a prečo?
- V teoretickej časti práce som nenašla zmienku o testovaní kasiteritových pigmentov s prídavkom oxidov Zn a Ta okrem nadpisu 1.1.9. Nižšie sa SnO₂-Ta₂O₅-ZnO spomína ako materiál pre elektroniku. Čo Vás priviedlo k výberu a kombináciu prímiesí ZnO/ Ta₂O₅ k SnO₂?
- Príprava pigmentu na báze ZnTa-Sn-O bola realizovaná len KKM. Uvažuje sa s otestovaním prípravy spôsobom SMS? Ak áno, čo si od toho sľubujete?
- Môže mierne redukčné prostredie pri syntéze/ kalcinácii kasiteritových pigmentov ovplyvniť odtieň?
- Glazúry s pigmentmi boli vypaľované pri 1000 °C. Sú pripravené pigmenty aplikovateľné aj do vysokoteplotných glazúry a možno očakávať nemenný odtieň?

Dizertačná práca je na dobrej odbornej úrovni a prináša nové poznatky. Z práce je evidentné logické plánovanie experimentov. Výsledky sú prehľadne a precízne spracované a ku kvalite získaných pigmentov sú vyslovené logické závery. Ciele dizertačnej práce považujem v plnom rozsahu za splnené.

V rámci doktorandského štúdia sa doktorand zúčastnil viacerých domácich a zahraničných konferencií. Zoznam (19 + 40) vlastných prác tvorí v dizertačnej práci kap. 6. Pozornosť si zaslúžia práce publikované v renomovaných vedeckých periodikách - *Ceramics*, *JTAC* a *Deys and Pigments*.

Na základe vyššie uvedeného konštatujem: Dizertačná práca predložená pánom Ing. J. Trojanom k obhajobe spĺňa podmienky stanovené v „Studijním a zkušebním řádu Univerzity Pardubice“. Prácu odporúčam k obhajobe v študijnom programe P2832 *Chemie a chemické technologie*, obor *Anorganická technologie* a po úspešnej obhajobe odporúčam udeliť pánovi Ing. Jakubovi Trojanovi titul PhD. (*Philosophiae doctor*).

Košice, 31.5.2020

prof. Ing. B. Plešingerová, CSc.

Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 040,02 Košice
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
ÚMET, Oddelenie nekovových materiálov

Oponentský posudek disertační práce ing. Jakuba Trojana

„Kasiteritové pigmenty“

V předložené disertační práci autor, Jakub Trojan, navazuje na dlouhodobý výzkum na Katedře anorganické technologie FCHT Univerzity Pardubice a zabývá velice aktuálním problémem, přípravou nových typů vysokoteplotních anorganických pigmentů, které by mohly nahradit ekologickým normám nevyhovující pigmenty pro vybarvování nátěrových hmot a keramických glazur. Cílem práce bylo připravit fialové pigmenty na bázi SnO_2 s posíleným zastoupením modré barvy ve výsledném zbarvení zejména keramických glazur, zhodnotit jejich barevnost a aplikační schopnosti pro vybarvování organických pojivových systémů a keramických glazur. Druhým cílem práce byla syntéza pigmentů na bázi $\text{SnO}_2\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$, které by mohly být náhradou za kasiteritovou šed', které obsahuje ekologicky ne zcela přijatelný antimon.

V první části práce autor připravil pigmenty typu $\text{Sn}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_2$, při teplotách 1350°C, 1400°C, 1450°C a 1500°C třemi metodami: klasickou keramickou metodou, mechanickou aktivací a SMS metodou. Připravené pigmenty autor aplikoval do organického pojivového systému v plném tónu a do transparentní keramické glazury. Jejich barevné vlastnosti hodnotil v závislosti na použité metodě syntézy a teplotě výpalu. U připravených pigmentů stanovil též střední velikost částic.

Ve druhé části práce autor připravil klasickou keramickou metodou pigmenty typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$, kde $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$ při stejných teplotách jako v první části práce. Připravené pigmenty autor aplikoval do organického pojivového systému v plném tónu a do transparentní keramické glazury. Jejich barevné vlastnosti hodnotil v závislosti teplotě výpalu a použitým dopantu. U připravených pigmentů stanovil též střední velikost částic. Pigment s nejlepšími barevnými vlastnostmi $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ použil pro další výzkum. Připravil ho při stejných teplotách metodou mechanické aktivace a SMS metodou. Připravené pigmenty autor aplikoval do organického pojivového systému v plném tónu a do transparentní keramické glazury. Jejich barevné vlastnosti hodnotil v závislosti na použité metodě syntézy a teplotě výpalu. U připravených pigmentů stanovil též střední velikost částic. Morfologické vlastnosti pigmentů z hlediska použitého způsobu přípravy hodnotil pomocí SEM mikroskopie. Rentgenovou difrakční analýzou zkoumal vliv teploty syntézy a použité metody přípravy na fázové složení připravených pigmentů. Pomocí žárové mikroskopie posoudil jejich termickou stabilitu. Děje probíhající během ohřevu práškového meziprojektu SMS metody studoval pomocí termické analýzy. Pigment s nejlepšími barevnými vlastnostmi porovnal s komerčním pigmentem K 373 16 po aplikaci do organického pojivového systému v plném a ředěném tónu a do transparentní keramické glazury.

Ve třetí části práce autor připravil pigmenty typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_2\text{yO}_2$, kde $y=0,01, 0,03$ a $0,05$ klasickou keramickou metodou při teplotách 1400°C, 1450°C a 1500°C. Připravené pigmenty autor aplikoval do organického pojivového systému v plném tónu a do transparentní keramické glazury. Jejich barevné vlastnosti hodnotil v závislosti teplotě výpalu a použitým dopantu. U připravených pigmentů stanovil též střední velikost částic. Rentgenovou difrakční analýzou zkoumal vliv teploty syntézy a obsahu dopantů na fázové složení připravených pigmentů.

Přínos disertační práce lze shrnout v následujících bodech:

1. Reakcí v tuhé fázi byly připraveny nové kasiteritové pigmenty typu $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Ln}_{0,005}\text{O}_2$ se zajímavými barevnými odstíny.
2. Byly změřeny jejich barevné vlastnosti po aplikaci do organického pojivového systému a keramické glazury. Byla změřena střední velikosti částic, která je důležitá z hlediska jejich aplikace.
3. Získaná data byla zhodnocena v závislosti na použitém lanthanoidu, metodě přípravy a teplotě výpalu.
4. Podařilo se připravit pigment $\text{Sn}_{0,99}\text{Cr}_{0,005}\text{Pr}_{0,005}\text{O}_2$ s výrazně sytou fialovou barvou se zřetelným zastoupením modrého odstínu pro vybarvování keramických glazur.
5. Podařilo se připravit pigmenty typu $\text{Sn}_{1-(x+2y)}\text{Zn}_x\text{Ta}_{2y}\text{O}_2$ se zajímavými šedomodrými až modrými odstíny.

Práce je rozsáhlá jak počtem připravených pigmentů, tak i množstvím experimentálních výsledků a její výsledky jsou přehledně uspořádány. Bylo připraveno a proměřeno 41 pigmentů. Výsledky práce jsou předmětem dvaceti dvou příspěvků na domácích a mezinárodních konferencích a dvou příspěvků v odborných časopisech. Práce je významným přínosem pro technologii výroby anorganických pigmentů, neboť se podařilo připravit pigmenty, které by mohly nahradit pigmenty obsahující z ekologického hlediska problematický šestimocný chrom a antimon.

K předkládané práci mám několik připomínek, které nesouvisí s výsledky práce, ale týkají se nepřesností uvedených v teoretické a experimentální části:

- Rozlišovací schopnost SEM mikroskopů je 1-5 nm podle typu mikroskopu (nikoliv autorem uváděných 10 – 20 μm).
- Výrobce elektronového mikroskopu JEOL je japonská firma JEOL Ltd, nikoliv německá.
- SEM mikroskop JEOL JSM-7500F je mikroskop s vysokým rozlišením a využívá studenou katodu (takzvaný FEG mikroskop), která vyžaduje vysoké vakuum a proto u něj není možný nízkovakuový režim. S ním mohou pracovat pouze SEM mikroskopy s vysokým rozlišením s horkou katodou a běžné SEM mikroskopy s wolframovou katodou.

Ing. Jakub Trojan prokázal 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 27.5.2020

Ing. Milan Vlček, CSc.
Univerzita Pardubice
Společná laboratoř chemie pevných látek
Studentská 84
532 10 Pardubice