

Oponentský posudok dizertačnej práce

Ing. Moniky Chládkovej

„Chemický model fosforečnanoch skiel s vápnikom a molybdénom”

Predkladaná dizertačná práca sa zaoberá štúdiom fosforečnanoch skiel s obsahom molybdénu a vápnika s cieľom získať spoľahlivé informácie, ako aj o kationovej a taktiež aj o aniónovej „časti“ študovaných skiel a následne tak navrhnúť reálne chemické zloženie skiel pomocou vlastného chemického modelu. Druhou úlohou dizertačnej práce bolo preštudovať ako vplýva substitúcia MoO_3 za CaO na vybrané fyzikálne vlastnosti. Treťou úlohou bola charakterizácia študovaných skiel a na základe chemického zloženia tak interpretovať koreláciu získaných výsledkov s chemickým zložením. Vzhľadom na rozsiahlosť študovanej problematiky oceňujem racionálny a korektný prístup doktorandky k zvoleným cieľom.

Štruktúra jednotlivých kapitol si zachováva logický sled interpretácie získaných poznatkov.

Oceňujem, že teoretická časť (kap. 2. Anorganická skla) je písaná jasne a prehľadne, pričom korešponduje so súčasným stavom poznania, o čom bezpodmienečne svedčí aj adekvátny počet odkazov na kvalitnú zahraničnú i domácu odbornú literatúru.

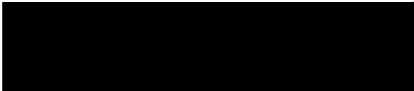
Vyzdvihujem precízne spracovanie experimentálnej časti a opisu použitých veľmi náročných experimentálnych metód, ktoré boli bezpodmienečne potrebné na naplnenie stanovených cieľov doktorandskej práce.

Kapitola štyri „Výsledky a diskusia“ je veľmi prehľadná a poskytuje ucelený obraz o princípe a aplikácii chemického modelu. Taktiež zrozumiteľne a prehľadne opisuje experimentálne výsledky binárnych a ternárnych systémoch. Vyzdvihujem hlavne autorkinu dôslednosť pri opise prezentovaných výstupov z Ramanovej spektroskopie.

Z pozície recenzenta dizertačnej práce môžem konštatovať, že doktorandka ciele dizertačnej práce splnila v plnom rozsahu, vysoko pritom hodnotím načrtnutie ďalších krokov výskumu, čo svedčí o fakte, že doktorandka zadanú úlohu zvládla v nadštandardnom rozsahu.

**Záverom odporúčam prijať predloženú písomnú prácu k dizertačnej skúške
Ing. Moniky Chládkovej k obhajobe.**

v Trenčíne 18.08.2022


Doc. Ing. Mária Chromčíková, PhD.

Posudek disertační práce: Monika Chládková „Chemický model fosforečnanových skel s vápníkem a molybdenem“.

Disertační práce je věnována evergreenu v oblasti oxidových skel – fosforečnanovým sklům obsahujícím vápník, ale i s obsahem molybdenu což nepochybně není jednoduchá úloha. Způsob, jakým je problém řešen a práce napsána považuji za výjimečný. Formulování a navrhnutí chemického modelu je nový a originální přístup ke studiu vícesložkových oxidových skel a nepochybuji, že je a bude podstatným přínosem k hlubšímu pochopení vztahu mezi chemickým složením, strukturou a vlastnostmi skel.

Práce má klasické členění, přičemž to nejdůležitější je v kapitole 4 – výsledky a diskuse. Sympatické je, že navrhnutý chemický model není postaven „ad hoc“, ale vychází z experimentálních indicií zejména RTG fluorescence, MAS NMR, EPR, Ramanovy spektroskopie. Celá práce je napsána velmi pěkně, bezvadně se čte, autorka se snažila o svůj původní přístup k problému i k vysvětlení podstaty metod studia připravených skel. Se způsobem řešení problematiky a s výsledky práce mohu jen souhlasit. K práci mám jen dvě spíše formální poznámky a tři dotazy.

1. Poznámka

Na str. 68 je zmíněno, že tepelná energie v oblasti skelného přechodu ≈ 500 °C je 0.07 eV t.j. energie cca 100×nižší než energie kovalentní vazby a že tedy pro vysvětlení průběhu teploty skelného přechodu lze uvažovat pouze o slabých vazebných interakcích. Nevím, jestli je míněn průběh T_g na obr. 42, nebo také hodnoty T_g . Srovnání velikosti tepelné energie $k_B T_g$ s velikostí např. vazebné energie, v daném případě mezimolekulární či kovalentní interakce je ale z kvantitativního hlediska trochu problematické. Uvažujme např. teplotu 2000 K (= 1727 °C) t.j. $k_B T = 0.17$ eV, hluboko pod energií vazby např. Si-O (≈ 452 kJ/mol = 4.7 eV, asi nejnižší energie uváděná) v SiO_2 navzdory tomu b.t. $\text{SiO}_2 \approx 1713$ °C. A opačně např. 4.7 eV odpovídá teplotě 54 461 °C. Jistě ale platí, že např. kompoziční pokles $k_B T_g$, či $k_B T_{\text{melt}}$ indikuje pokles kohezních sil zodpovědných za daný přechod.

2. Poznámka

Na str. 71 je srovnávána reakce $\text{ZnO} + \text{P}_2\text{O}_5$, která dává jeden mol $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ a reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$, která dává 2 moly FePO_4 . Opravdu je nutné hovořit o molárním podílu, a tudíž ve smyslu „klasické aditivity oxidů“ je lépe 2. reakci zapsat ve tvaru: $0.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{FePO}_4$.

1. Dotaz

Někdy se stává, že tavenina je kontaminována příměsí Al z kelímku. Přítomnost Al ve skle se obvykle projeví nepředvídaným růstem viskozity taveniny a také roste hodnota T_g . Zjišťovala autorka v nějakém vzorku přítomnost Al?

2. Dotaz

Jaký je názor autorky na možnost verifikace výsledků chemického modelu provedením syntézy ze sloučenin tvořících sklo a srovnáním odpovídajících vlastností takto připravených skel a skel připravených přímou reakcí oxidů. Ptám se proto, že u chalkogenidových skel, pravda podstatně jednodušší systémy, taková verifikace je dobře pozorovaná.

3. Dotaz

Jsou známy hustoty sloučenin odvozených z chemického modelu? Pokud ano co soudí autorka o možnosti srovnání např. molárních objemů skel počítaných na principu aditivity molárních objemů oxidů, na principu aditivity molárních objemů navrhnutých sloučenin versus molární objem připravených skel a též o srovnání Ramanových či NMR spekter takto připravených skel se skly připravenými syntézou ze základních oxidů.

Závěr.

Práce se mi velmi líbí, považuji ji za výjimečnou a věřím, že bude impulzem pro rozšíření tohoto přístupu v odborné veřejnosti i literatuře což povede ke skutečně hlubšímu pochopení přípravy, struktury a vlastností vícesložkových skel. Autorka, provedla syntézu velkého množství nikoliv jednoduchých skel a využívala k jejich studiu široké spektrum diagnostik. Prokázala schopnost velmi tvůrčí, zcela původní interpretace výsledků-chemický model studovaných skel. Není pochyb, že tato disertace přináší skutečně něco nového a obecného v pohledu na tvorbu skel a následně na jejich vlastnosti.

Práci samozřejmě doporučuji k obhajobě a nepochybuji o jejím úspěchu. Doporučuji ji jistě přihlásit do soutěže PhD disertací o cenu děkana FChT.


Ladislav Tichý