

OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Mgr. Maryna Vorokhta:

„Structure and properties of TeO₂ and GeO₂ containing phosphate and borophosphate glasses“

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. vypracovala Mgr. Maryna Vorokhta v rozsahu 112 strán na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie Fakulty chemicko-technologickej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľa prof. Ing. Petra Mošnera, Dr.

Hlavným cieľom práce explicitne formulovaným v jej úvode sú syntéza a experimentálne skúmanie štruktúry a vybraných vlastností nových fosforečnanových a boritanofosforečnanových skiel modifikovaných prídavkom oxidu teluričitého, resp. oxidu germaničitého.

Vzhľadom k vlastnostiam skúmaných skiel, ktoré naznačujú ich možné využitie v rôznych oblastiach, ako aj k sofistikovaným metódam skúmania štruktúry (NMR, Ramanova spektroskopia) možno jednoznačne konštatovať, že zvolené ciele práce sú aktuálne a riešené úlohy plne zodpovedajú súčasnému stavu poznania v študovanej oblasti. Okrem prínosu pre základný výskum, oceňujem aj previazanosť s potenciálnym využitím výsledkov pri výrobe materiálov pre rôzne špeciálne aplikácie. Práca sa organicky začlenila do vedeckého profilu renomovaného školiaceho pracoviska. Významnou črtou predloženej práce je aj podstatný príspevok medzinárodnej spolupráce v oblasti NMR spektroskopie.

Špecifickou pozitívnou črtou predloženej práce je skutočnosť, že je vypracovaná v jazyku anglickom, čo výrazne zvyšuje jej význam najmä pre potenciálnych zahraničných spolupracovníkov.

V teoretickej časti práce (kap. 2) sú v rozsahu 35 strán zosumarizované základné poznatky o štruktúre a vlastnostiach anorganických skiel, podrobnejšie sú diskutované boritanové, fosforečnanové, teluričitanové, germaničitanové a boritanofosforečnanové sklá. Ďalej sú stručne charakterizované použité metódy skúmania štruktúry skiel (Ramanova spektroskopia a NMR) a použité termické metódy.

Pozornosť si zaslúži aj pomerne rozsiahly zoznam citovanej literatúry (128 položiek) s primeraným zastúpením prác najnovšieho dáta.

V experimentálnej časti (kap. 3) sú stručne a prehľadne opísané použité experimentálne postupy prípravy skiel a skúmania ich štruktúry a vlastností. Z tohto pohľadu treba vyzdvihnúť mimoriadny rozsah experimentálnej práce – skúmalo sa 7 pomerne rozsiahlych kompozičných sérií!

Diskusia získaných výsledkov je prezentovaná oddelene podľa skúmaných sústav v kapitolách 4.1 až 4.5. Mimoriadna šírka záberu z pohľadu skúmaných zložení viedla k potrebe stručnej a výstižnej prezentácie výsledkov podľa jednotlivých kompozičných radov. Získané výsledky jednoznačne potvrdzujú významný vedecký prínos práce. O ich kvalite svedčí aj to, že boli publikované v šiestich prácach uverejnených v špičkových odborných časopisoch a súčasne boli prezentované v 25 konferenčných príspevkoch na medzinárodných konferenciách.

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru. V diskusii by som autorku rád požiadal o názor na možnosť kvantitatívneho opisu získaných závislostí štruktúry od zloženia v rámci termodynamických modelov, napr. typu Šachmatkina a Vediščevy?

Záverom konštatujem, že Mgr. Maryna Vorokhta v plnej miere preukázala spôsobilosť na tvorivú vedeckú prácu. Predložená dizertačná práca významne prispela novými poznatkami k súčasnému stavu poznania. Na základe uvedeného **odporúčam predloženú dizertačnú prácu prijať ako podklad k obhajobe na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD.**



Prof. Ing. Marek Liška, DrSc.

V Trenčine 17.8.2015

Posudek disertační práce: Mgr. Maryna Vorokhta, „ Structure and properties of TeO₂ and GeO₂ containing phosphate and borophosphate glasses“.

Disertace je věnována stále aktuální problematice studia fosfátových a borofosfátových skel, která obsahují TeO₂ a GeO₂. Na stránkách 2 – 35 disertace je uvedena literární rešerše, stručně zmiňující problematiku sklotvornosti a některých aspektů struktury skel, problematiku skel relevantních ke studovaným sklům a jsou stručně popsány základy použitých diagnostických metod. V experimentální části, str. 36 – 41, jsou vyjmenovány a stručně komentovány užití experimentální metodiky a na str. 42 – 98 jsou shrnuty a diskutovány experimentální výsledky. Závěr práce a seznam literatury jsou na str. 103 – 106. V práci je též uveden seznam symbolů a seznam prací autorky. Práce je sepsána v angličtině, logicky, argumentace v části výsledky a diskuze je dobře akceptovatelná a je v souladu se současným pohledem na tento typ skel. Doktorandka pracovala ve skupině prof. Koudelky a prof. Mošnera, která má nejen dlouhodobou a kvalitní spolupráci v oblasti NMR s Univerzitou v Lille, ale má i bohaté zkušenosti v problematice přípravy skel, Ramanovy spektroskopie, základní termoanalytické charakterizace materiálů, a je velmi produktivní publikačně i v další prezentaci výsledků. Je téměř již standardem této výzkumné skupiny, že i tato disertační práce představuje velmi extenzivní práci zejména v oblasti přípravy materiálů a následně samozřejmě v jejich základní charakterizaci.

Autorka odvedla pozoruhodné množství experimentální práce. Připravila nejméně 46 skel na nichž byla provedena řada fyzikálně chemických měření: měření hustoty, studium chemické odolnosti skel, studium termických vlastností, studium Ramanových spekter a MAS NMR spekter. Disertantka je spoluautorkou celkem 8 prací publikovaných v solidních zahraničních časopisech, z nichž 7 prací bezprostředně souvisí s disertací a je spoluautorkou 25ti příspěvků na mezinárodních a národních konferencích. To jsou nepochybně velmi pozoruhodná čísla.

K práci mám několik dotazů nebo poznámek:

1. Zajímá mne názor autorky na přístup Mirgorodského a spol. (A. Mirgorodsky et al., J. Solid St. Chemistry 190 (2012) 45), kde s odkazem na „solid state chemistry principles“ se zdá být problematické, zda vůbec v systémech, kde jsou z hlediska síly chemické vazby jako sklotvorné anionty „silné anionty“, např. boráty, fosfáty, je možné ve sklech obsahujících TeO₂ hovořit o „tellurite glasses“, u nichž, jak plyne z názvu, by bylo asi nutné implicitně

předpokládat přítomnost např. orthoaniontu TeO_3^{2-} až aniontů typu $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$ a $[\text{Te}_4\text{O}_{13}]^{10-}$?

2. Má autorka ještě jinou byť literární indicii pro konstatování, že s rostoucím obsahem Ag_2O probíhá konverse TeO_4 t_{bp} na TeO_3 t_p, str. 59? Lze vyloučit, že změna poměru TeO_4 t_{bp} a TeO_3 t_p je ovlivněna také koncentrací TeO_2 , která klesá s růstem koncentrace Ag_2O ?

3. Může autorka komentovat růst indexu lomu, např. tab. 7, str. 60, s rostoucím obsahem TeO_2 ?

4. Str. 83 - při jakých teplotách proběhla krystalizace vzorků skel, obr. 50?

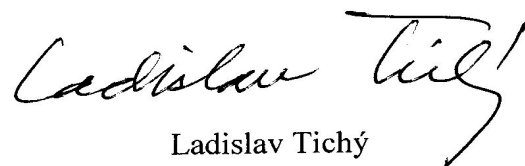
5. Str. 94 - není mi jasné, jak z obr. 56 plyne, že poměr $\text{GeO}_4/\text{GeO}_6$ jednotek roste s rostoucím obsahem GeO_2 .

6. Formální drobnosti – např. na str. 36 má být AgNO_3 , na str. 74 má být patrně $\text{GeO}_4\text{-O-P}$ a ne $\text{Ge}_4\text{-O-P}$, v mém exempláři disertační práce byly strany 104 a 105 identické a chyběly reference 70 – 104.

Závěr

Posuzovaná disertační práce přináší množství nových poznatků a informací, má charakter extenzivního výzkumu a její výsledky budou, věřím, využívány v dalším studiu těchto zajímavých skel. Podle mého názoru by bylo dobré pokusit se v některých případech o kvantitativnější zhodnocení získaných materiálových charakteristik. V práci jsem nehledal formální nedostatky, ty, kterých jsem si všiml jsou uvedeny v bodu 6. Mé poznámky a připomínky nesnižují přínos práce, který spočívá zejména v přípravě velkého množství nových skel a v jejich důkladné základní charakterizaci.

Autorka prokázala značnou pracovitost, experimentální zručnost, schopnost zhodnocení velkého souboru dat i schopnost jejich solidní interpretace. Práce je disertabilní a doporučuji ji k přijetí a PhD obhajobě.


Ladislav Tichý



The opponent report on the dissertation work by **Mgr. Maryny Vorokhty**

“Structure and properties of TeO₂ and GeO₂ containing phosphate and borophosphate glasses“ submitted in the studying program P 2833 ‘Chemistry and technology of Materials’ to the Faculty of Chemical Technology of the University of Pardubice.

The dissertation consists of 112 pages and 128 references, which are missing, however, the titles of cited papers which complicate the inter-correlation. The text is written clearly and the author shows a good overview of the concept of the current state of solution problematic, which in the recent years acquired a considerable amount of theoretical work and moreover experimental results revealing the leading position of the university (UPCE).

The work is written in English (which gives it the necessary internationalist character, which I do welcome in general), is suitably designed and straightforward readable though the text in certain places becomes demandable to be fully understood in details (e.g. a specific paragraph related to the glass preparation as to better define the extent of quenching and way of glass powdering). At the work I am also missing a Czech written summary as well as discussion needed on the definition of dissertant personal opinion for the processes optimization, including estimates of the prospects for further development. The list of symbols and abbreviations is somehow convenient to complete by listing figures.

I have following comments:

In 2.3. – It would be worth adding some explanation regarding the theory of bridging and non-bridging oxygens showing its basis (e.g. Jaroslav Šesták, Marek Liška, Pavel Hubík: *Oxide glass structure, non-bridging oxygen and feasible magnetic properties due to the addition of Fe/Mn oxides*, in the book ‘*Glassy, amorphous and nanocrystalline materials: thermal physics, analysis, structure and properties*’. (Šesták J, Mareš JJ, Hubík P, editors) Berlin: Springer; 2011 (ISBN 978-90-481-2881-5), p. 199-216..

P. 3 a 31 – It may be significant to add the Czech based theory on glass formation upon the Hruby glass-forming coefficients (K_H) from 1972 completed by two other criterions as Weinberg (K_W) [1994 - *An assessment of glass stability criteria*. Phys. Chem. Glasses 35:119-123, and Lu-Liu (K_{LL}) [2002 - *A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses*. Acta Mater. 50: 3501-3512] where it possible to simplify by inserting $m = T_m/T_g$ and $r = T_c/T_g$. (where $m > 1$, $r \geq 1$ a $m > r$) finding their inter-relation and degree of individual sensitivity, (e.g. Kozmidis-Petrovic AF (2010) *Theoretical analysis of relative changes of the Hrubý, Weinberg, and Lu–Liu glass stability parameters with application on some oxide and chalcogenide glasses*. Thermochim. Acta 499: 54-60).

P. 3 a 31 - It is worth of noting that Netzsch DTA 404P is not an instrument making directly available a DSC kind of measurements; it works merely in an operation mode called DSC. Try to explain the difference between DTA and true DSC.

P. 39 – In studying the particle size would it be possible to use a limiting sample fashion while prepared by direct casting glass-forming melt in the sample holder

P. 40 – Would it be beneficial to include data on kinetic constructions via methods designed by Illeková or Czech Málek, see e.g.:

P. Šimon, E. Illeková, S.C. Mojumdar *Kinetics of crystallization of metallic glasses studied by non-isothermal and isothermal DSC*. J. Therm. Anal. Calorim. 83 (2006) 67-69.

E. Illeková, J. Šesták., *Crystallization of metallic micro-, nano- and non-crystalline alloys*. Chapter 13 in the book: *Thermal Analysis of Micro-, Nano- and Non-crystalline Materials* (J. Šesták, P. Šimon. Editors), pp. 257 – 290, Springer Berlin 2013.

Málek, J. Shánělová. *Crystallization kinetics in amorphous materials studied by means of calorimetry, microscopy and dilatometry*. Chapter 14 in the book: *Thermal Analysis of Micro-, Nano- and Non-crystalline Materials* (J. Šesták, P. Šimon. eds), pp. 291 – 324, Springer Berlin 2013,

P. 40, Fig. 29 – What means the shape factor? Is it related to that proposed by Málek as a shape index, i.e., the ratio of intersections, b_1 and b_2 , of the in inflection slopes of the observed peak to be linearly interpolated to the peak baseline The index should show a linear relationship of the kind $b_1/b_2 = 0.52 + 0.916 \{(T_{i1}/T_{i2})-1\}$, where T_i 's are the respective inflection-point temperatures [J. Málek, *Thermochim. Acta* 267(1995)61].

Let me notice some supplementary station worth of reading, such as:

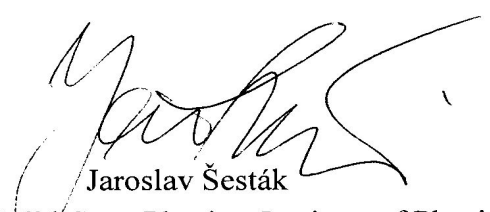
Gedeon O, Liška M, Macháček J. *Connectivity of Q-species in structure of binary sodium-silicate glasses*. J Non-Cryst Sol 354 (2008) 1133-1136

Chromčíková M., Liška M, Macháček J. *Structure of Na₂O-MgO-CaO-SiO₂ glasses by combined Raman spectroscopy and thermodynamic modeling approach*. J. Thermal Anal Calor 118 (2014) 835-840

In conclusion I am well satisfied with the presented text and its scientific and expert contents ranking the dissertation above the standard average of comparable presentations within similar material specializations.

The work meets the requirements for a doctoral thesis specified both by the Ministry of Education, Sport and Young (MSMT) and the University of Pardubice, and therefore recommending the work for an appropriate support and positive defense realization as well as the dissertant to be granted by a PhD degree.

Best regards, yours


Jaroslav Šesták

Section of Solid-State Physics, Institute of Physics AV CR
Centre of New Technologies, West Bohemian University in Plzeň

02/02/15