

## Posudek disertační práce K. Vosejpková „Struktura a vlastnosti fosfátových a borofosfátových skel dotovaných oxidy čtyřmocných kovů“.

Disertační práce je věnována stále velmi významné skupině oxidových skel na bázi  $P_2O_5$  a/nebo  $B_2O_3$  obsahujících též  $ZnO$ ,  $GeO_2$  a  $TeO_2$ .

Vlastní práce má 114 stran a je rozdělena do pěti kapitol. V teoretické části, kapitola 2, je stručně rekapitulována fyzikálně-chemická podstata diagnostik užitých ke studiu připravených skel a je provedena stručná ale postačující literární rešerše. Ve 3. kapitole jsou stručně popsány některé detaily užitých experimentálních metodik a v kapitole 4, která je rozdělena do čtyř částí, jsou shrnuty experimentální výsledky a jsou diskutovány. Seznam literatury se 104 odkazy odpovídá charakteru práce.

Experimentální rozsah práce je obdivuhodný. Pokud jsem dobře počítal autorka připravila 72 skel a u všech provedla nebo zajistila spoluprací rozsáhlou diagnostiku a to zejména v oblasti termické analýzy skel včetně žárové mikroskopie v některých případech, Ramanovy spektroskopie a infračervené absorpční spektroskopie, MAS NMR ale i rychlosti rozpouštění některých skel ve vodě. Nehledal jsem formální nedostatky a přepisy a podle mého názoru práce svým obsahem i formou odpovídá nárokům kladeným na PhD disertace.

Z termoanalytických měření získala autorka pro připravená skla řadu důležitých parametrů, které jsou nutné nejen pro pochopení základních fyzikálně chemických vlastností skel, ale které jsou velmi důležité i z aplikačního hlediska. Výsledky Ramanovy spektroskopie, infračervené absorpční spektroskopie a MAS NMR jsou vyhodnoceny a interpretovány v souladu se stávající představou o struktuře fosfátových, borofosfátových i telurických skel a odpovídají poslednímu současnému stavu poznání.

K práci mám některé připomínky či dotazy níže uvedené:

### 1. Spíše formální hledisko:

Str. 38 -  $TeO_2$  se vyskytuje ve třech polymorfních formách,  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ .

Str. 54 - zřejmě se jedná o objemové vzorky a ne práškové pro TMA.

Str. 62, kap. 4.1.2 nikde jsem nenašel Ramanova spektra ani odkaz na ně.

Str. 92 a 113 – Ramanovo spektrum pro vzorek  $60[0.5ZnO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-40TeO_2$ , které by prokazovalo jeho tepelnou stabilitu jsem nenašel

### 2. Spíše věcné hledisko:

Str. 31, obr.7 a dále např. str. 70, str. 94 mám dosti značný problém s, podle mého názoru, poněkud hodně zjednodušeným způsobem určení průběhu rychlosti nukleace. Myslím, že tato část vyžaduje ještě dodatečné experimenty a budu vděčný autorce za vysvětlení proč volila právě tento způsob studia

nukleace, která je mimochodem značný problém jak experimentální tak i teoretický. Nepostřehl jsem také, zda v souvislosti se zvolenou metodou studia nukleace byla prováděna aspoň orientačně studium kinetiky krystalizace.

Str. 63 Proč byly studovány jen difraktogramy vzorků temperovaných na teplotu konce posledního krystalizačního piků?

Str. 67. Obávám se, že fragilita nesouvisí tak moc, pokud vůbec, s  $\Delta C_p$  ale s  $\Delta H_f/T_g$  nebo alespoň s  $\Delta H_{T_g}/T_g$ . To by ale znamenalo proměřit „kinetiku“  $T_g$ .

Str. 83. Co je důvodem vzniku kovového telluru, pokud je zodpovědný za zbarvení skel? Je to teplota? Zajímá mne názor autorky zda by pomohlo „oxidační tavení“.

Str. 100, obr. 62a a str. 102, obr. 65a, „X-řada“. Proč chybí rtg  $x=10$  a  $x=50$ ? Je důvodem absence krystalizace pro dané podmínky temperance, nebo podobnost rtg s rtg vzorků s blízkým chemickým složením? DSC křivky „X-řady“ jsou hodně zajímavé jakoby zde byla dvě maxima termické stability skel asi kolem  $x=10$  a  $x=50$ .

Podobná se zdá být i situace u borofosfátových skel s  $\text{TeO}_2$ , viz obr., 53a na str. 92, kde je asi jedno maximum termické stability kolem  $x=50$ .

Chápu, že při neskutečném množství experimentů, které autorka provedla nezbyl čas na úvahy nebo i jen spekulace proč tomu tak je, ale je to trochu škoda a doufám, že v navazujících pracích bude tomuto výsledku věnována hlubší pozornost.

#### Závěr

Práce obsahuje pozoruhodné množství nových a zajímavých výsledků. O tom ostatně svědčí i publikační aktivita autorky tj. spoluautorství na 7 publikacích v zahraničních časopisech a 23 aktivních účastí na národních a mezinárodních konferencích. Autorka nepochybně prokázala schopnost cílevědomé a samostatné vědecké práce. Vzhledem k experimentální náročnosti práce nebylo patrně možné některé výsledky hlouběji zhodnotit. Na druhou stranu autorka připravila pro své následovníky velkou řadu podnětů a námětů k dalšímu cílenému studiu.

**Práce je nepochybně disertabilní a doporučuji ji přijmout k obhajobě.**

Ladislav Tichý  
Ladislav Tichý

Prof. **Jaroslav Šesták**, MEng., PhD., DrSc.  
Emeritus Scientist of the Czech Academy of Sciences in Prague  
Program Auspice, West Bohemian University, Institute of Interdisciplinary Studies  
Visiting professor, New York State University, Business School in Prague



♥ V stráni 3, CZ-15000 Praha 5, tel (+420) 776 101 378,  
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**

**Nám. Legií 565**

**53210 PARDUBICE**

*V Praze dne 27. srpna 2011*

**Věc:** Oponentský posudek dizertační práce Ing. Kateřiny Vosejpkové:

**“Struktura a vlastností fosfátových borofosfátových skel dopovaných oxidy čtyřmocných kovů“**

Práce obsahuje 118 stran a 104 citací, je napsána přehledně a ukazuje autorčin dobrý nadhled nad problematikou struktury a vlastností fosfátových skel doplněných jak oxidy teluru, germania a titanu a dalších modifikačních kombinací, což v posledních letech nabylo značného objemu jak v oblasti teoretické tak i experimentální a ukazuje vynikající přínos Univerzity Pardubice na tomto mezinárodním poli.

Dizertace je napsaná česky (a je škoda, že autorka nenapsala dizertaci anglicky, viz dobrá anglická anotace), je hezky upravená a dobře se čte. V práci postrádám cílenou diskuzi, oddělenou od výsledků, která by vymezila vlastní názor dizertanta na optimalizaci postupů, včetně odhadů perspektivy dalšího vývoje.

K práci mám následující dotazy:

- Str. 21, použit Hamiltonián bez definice jeho významu jako operátora energie.
- Str. 22, definice můstkových kyslíků až na str. 35.
- Obr. 4. by si zasloužil uvést definice určení charakteristických teplot
- Str. 29, vedle popisu sklotvornosti různými (Hrubého) koeficienty by stalo za úvahu citovat přehledovou práci Kozmidis-Petrovic „Sensitivity of the Hruby, Lu-Liu, Fan, Yuan, and Long glass stability parameters to the change of the ratios of characteristic temperatures  $T_x/T_g$  and  $T_m/T_g$ .” v časopise Thermochim Acta 510 (2010) 137-8 s rozбором široké variability nejružnějších koeficientů.
- Str. 30 dal by se provést jednoduchý srovnávací pokus měření práškového a odlitého vzorku vůči sobě (místo reference).
- Str. 52, očekával bych alespoň hrubý odhad rychlosti chlazení použité při vlastní přípravě vzorků.
- Str 54, jaký je přenos tepla a následné chování prášku v DTA kelímku.-ampuli, nešlo by odlévat a měřit sklo přímo v ampuli ?
- Součástí dizertace by mohlo být i zdůraznění předchozích , dnes už historických prací, mimo jiné např. N.J. Kreidl, W. Weyl v Journálu Amer Ceram Society 20(1941)372 nebo první práce v oblasti NMR autorů P. Bekenkapa z roku 1966.

Celkově jsem s prací spokojen, zpracováním a náplní hodnotím a zařazuji práci do lepšího průměru dizertačních prací odevzdávaných v souvisejích oborech materiálového výzkumu

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 Akademie věd ČR, Sekce fyziky pevných látek, Praha  
Nové technologie-Výzkumné centrum, Západočeské university v Plzni

# OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Ing. Kateřina Vosejpková:

**„Struktura a vlastnosti fosfátových a borofosfátových skiel dotovaných oxidy  
čtyřmocných kovů“**

---

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. vypracovala Ing. Kateřina Vosejpková v rozsahu 118 strán na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie Fakulty chemicko-technologickej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľa Doc. Ing. Petra Mošnera, Dr.

Hlavným cieľom práce jasne formulovaným a logicky zdôvodneným v úvodnej kapitole bolo skúmanie vplyvu oxidov štvormocných kovov, menovite oxidu titaničitého, oxidu teluričitého a oxidu germaničitého, na štruktúru, fyzikálno-chemické a termické vlastnosti skiel v ternárnych sústavách  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ ,  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  a v kvaternárnych sústavách  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  a  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ . Do kontextu súčasného stavu problematiky je tento cieľ logicky začlenený v úvodnej teoretickej časti (kapitola 2), z ktorej logicky vyplýva aj potreba riešenia predmetnej problematiky.

Možno teda jednoznačne konštatovať, že zvolené ciele práce sú aktuálne a riešené úlohy plne zodpovedajú súčasnému stavu poznania v študovanej oblasti. Okrem prínosu pre základný výskum, ktorý práca reprezentuje v oblasti skúmania vzťahov zloženie - štruktúra - vlastnosti, oceňujem aj jej previazanosť s potenciálnym využitím výsledkov v pri výrobe materiálov pre rôzne špeciálne aplikácie, najmä v oblastiach optiky, fotoniky a optoelektroniky. Práca sa organicky začlenila do vedeckého profilu renomovaného školiaceho pracoviska. Tu treba zdôrazniť, že ciele práce a zvolené metódy riešenia sú priamočiarym pokračovaním dlhodobejšej a systematickej vedeckovýskumnej aktivity vyvíjanej školiteľom práce v predmetnej oblasti. Významnou črtou predloženej práce je aj podstatný príspevok medzinárodnej spolupráce.

Po úvodnej kapitole sú v teoretickej časti práce (kapitola 2, 36 strán) zosumarizované základné poznatky o fyzike a štruktúre skiel a prehľadnou a dostatočne výstižnou formou sa tu opisujú aj základné princípy použitých spektrálnych metód skúmania štruktúry skiel a metód skúmania termických vlastností skiel. V druhej časti (kap. 2.4 - 2.110) je zhrnutý súčasný stav problema-

tiky z pohľadu štruktúry a vlastností skiel skúmaných sklotvorných oxidových sústav.

V experimentálnej časti (kapitola 3, 8 strán) sú prehľadne a dostatočne podrobne opísané použité experimentálne postupy. Získané výsledky sú zosumarizované a dostatočne podrobne a logicky diskutované v štvrtej kapitole (49 strán). Prezentácie výsledkov je prehľadne členená podľa skúmaných ternárnych a kvaternárnych oxidových sústav. Na tomto mieste treba oceniť enormný rozsah experimentálnych prác reprezentovaný jednak veľkým počtom skúmaných oxidových sústav či skiel, ale aj komplexným prístupom k skúmaniu štruktúry a termických vlastností vyžadujúcim použitie veľkého počtu experimentálnych prístrojových metód a implicitne vyžadujúcim náročnú interpretáciu získaných experimentálnych dát.

Získané najdôležitejšie výsledky sú výstižne zhrnuté v piatej kapitole (5 strán), ktorá vhodným spôsobom spája časti výsledkov diskutované v predchádzajúcej kapitole oddelene podľa skúmaných sústav. Výsledky jednoznačne dokumentujú významný vedecký prínos práce.

Treba tiež zdôrazniť, že vedecký prínos práce je nespochybniteľne doložený aj siedmimi publikačnými výstupmi v karentovaných časopisoch, kde doktorandka vystupuje ako členka autorských kolektívov. Vlastný prínos doktorandky vyplýva aj z jej začlenenia na druhom mieste (po školiteľovi) v zväčša 3-5 členných autorských kolektívoch publikovaných prác. Okrem prác publikovaných v CC časopisoch je Ing. Vosejková spoluautorkou jednej publikácie v časopise Sklár a keramik a 23 príspevkov na rôznych domácich i zahraničných konferenciách.

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru. V diskusii by som autorku rád požiadal o jej názor na niektoré otázky ďalšej perspektívy výskumu v predmetnej oblasti.

V prvom rade by som rád diskutoval otázku možnosti a potenciálneho významu rozšírenia okruhu skúmaných fyzikálnych vlastností o vlastnosti elektrické, prípadne niektoré ďalšie „sklársky významné“ vlastnosti ako sú povrchové napätie, viskozita a štruktúrna relaxácia.

Ďalšiu výzvu podľa mňa predstavujú permanentne narastajúca kvalita a rozsah informácií o štruktúre získavaných spektrálnymi metódami. V tejto situácii

by možno bolo vhodné považovať o konštrukcii plauzibilnejších štruktúrnych modelov založených napr. na termodynamickom modelovaní. V tesnej nadväznosti k tejto problematike by bolo možno vhodné zväziť aj možnosť výpočtov štruktúry a vlastností skiel a sklotvorných tavenín v predmetných sústavách pomocou kvantovej (DFT) metódy molekulovej dynamiky.

Posledný námet do diskusie vyplýva z výraznejšieho (v porovnaní s bežnými skúmanými sústavami kremičitanových skiel) uplatnenia oxidačne redukčných rovnováh. Nebolo by vhodné v budúcnosti považovať aj o rozšírení výskumu smerom k elektrochemickým metódam typu cyklickej voltametrie a pod.

Záverom konštatujem, že Ing. Kateřina Vosejpková 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.

V Trenčíne 15.8.2011



Prof. Ing. Marek Liška, DrSc.