

Posudek disertační práce: Ing. Petr Hejda „ Vliv vybraných přechodných kovů na strukturu a vlastnosti fosforečnanových skel“.

Práce kolegy Hejdy je věnovaná stále aktuální problematice fosforečnanových skel, v daném případě vlivu V, Nb, Mo a Fe na jejich strukturu a některé vlastnosti. Práce je pozoruhodná jak úctyhodným množstvím připravených a studovaných skel, tak rozsahem použitých diagnostik a nepochybně velmi komplexní a sympatickou diskuzí kde, na rozdíl od běžně používaného přístupu, autor nezapomněl na chemii („Chemický model“) a myslím, že díky tomu se mu podařilo přispět k pochopení struktury studovaných skel a vysvětlit řadu výsledků originálním způsobem. Práce se mi líbí, z formálního i věcného hlediska je sepsána pěkně a považuji ji za velmi přínosnou. Výstupem práce jsou čtyři publikace ve velmi solidních časopisech a třináct příspěvků na konferencích.

K práci mám několik drobných poznámek/dotazů:

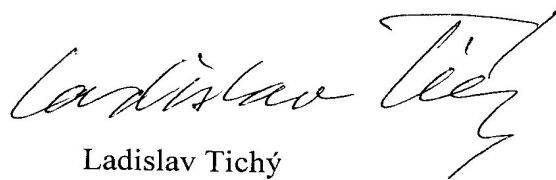
1. Na levé straně rovnice na str. 18 má být 2PO_3^- .
2. Na straně 22 zmiňuje autor, že ...“ Fosforečnanová skla jsou známa svou dobrou iontovou vodivostí a elektronovými transportními vlastnostmi“. Bylo by možné blíže specifikovat co je míněno elektronovými transportními vlastnostmi?
3. Na straně 47 autor, zhruba uprostřed textu, zmiňuje...“z výše uvedených rovnic“..., rovnice se mi ale nepodařilo nalézt.
4. Diskuze věnovaná vlivu vanadu na fosforečnanová skla je zajímavá ale chtěl bych se ujistit, že dobře rozumím konstatování na str. 49, že Q^1 strukturní jednotky ve studovaných sklech přispívají k většímu zesíťování, patrně tedy prostřednictvím tvorby V-O-P vazeb, viz str. 50. Jsou to pak ale ještě Q^1 jednotky? A pokud platí, že jsou ale jen z hlediska fosforečnanové sítě, protože...“ve skutečnosti tvoří můstky mezi P a elektro pozitivní složkou skelné sítě...“ můžeme bez výhrad použít konstatování o velikosti specifického objemu difosforečnanových (Q^1) strukturních jednotek?

V této souvislosti mám dotaz, zda autor neuvažoval o možnosti tvorby strukturních entit typických pro fosforečnan vanadylu (VOPO_4). VOPO_4 je vrstevnatý materiál základní entitou jsou dva tetraedry, centrální atom P, navázané na oktaedr, centrální atom V. Lze patrně předpokládat, že existence takových entit by mohla vést k růstu „volného“ objemu (fakticky

by rostl „empty volume“) a tedy i k růstu molárního objemu a patrně také k poklesu T_g . Myslím, že podmínky syntézy studovaných skel možnost tvorby $VOPO_4$ nevylučují. Ostatně situace by byla tak trochu analogická situaci u skel s niobem, kde existenci sloučenin na bázi niobyl fosforečnanů autor uvažuje a svým způsobem i potvrzuje. Někdy může podpořit tento typ úvah studium krystalizace skel resp. určení identity produktů krystalizace podobně jako u skel $MoO_3-ZnO-P_2O_5$ nebo $Fe_2O_3-ZnO-P_2O_5$. Diskuze výsledků u systémů $Nb_2O_5-ZnO-P_2O_5$, $MoO_3-ZnO-P_2O_5$ a $Fe_2O_3-ZnO-P_2O_5$ se mi velmi líbí a s přístupem autora lze jen souhlasit.

Závěr

Disertace se mi líbí, zejména přístup k analýze výsledků a diskuzi s využitím „Chemického modelu“. Tento přístup je dokonale ilustrován a využit u skel $MoO_3-ZnO-P_2O_5$. Podle mého názoru tento přístup v oblasti oxidových skel je v literatuře neběžný o to víc je cenný v disertaci. Jak jsem uvedl v úvodní části práce je podložena čtyřmi publikacemi ve velmi solidních časopisech a třinácti příspěvky na konferencích. Práce bohatě splňuje formální i věcná kritéria kvalitní PhD disertace proto ji bez výhrad doporučuji k nepochybně úspěšné obhajobě.



Ladislav Tichý

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: Ing. Petr Hejda

Název práce: Vliv vybraných přechodných kovů na strukturu a vlastnosti fosforečnanových skel

Obor: Chemie anorganických materiálů

Školitelka: doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

Oponent: prof. Ing. V. Švorčík, DrSc., VŠCHT Praha

Předložená disertační práce Ing. Hejdy se zabývá studiem vlivu struktury a vybraných fyzikálních vlastností nových fosforečnanových skel na bázi metafosforečnanu zinečnatého s přísádky přechodných kovů - vanadu, niobu, molybdenu a železa.

V přehledu o současném stavu problematiky autor shrnuje základní poznatky o nekrytalických amorfních materiálech, skelném přechodu, stabilitě skel zejména fosforečnanových, studovaných oxidech přechodných kovů a vybraných spektroskopických metodách studia struktury skel.

Cíle práce jsou uvedeny v Úvodu, práce se zaměřuje na studium vlivu přechodných kovů na strukturu a některé vlastnosti fosforečnanových skel. Pro studium byly vybrány kovy (i) s možností vytvářet/nevytvářet stabilní komplexní kationty a (ii) s možností vytvářet anionty.

V experimentální části práce byla popsána velmi podrobně a přehledně: charakteristika použitých chemikálií, syntéza vzorků a použité experimentální metody jejich charakterizace (Rentgenová fluorescenční analýza, stanování měrné hmotnosti, měření mikrotvrdosti termomechanická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie, Rentgenová difrakční analýza, Ramanova spektroskopie, MAS NMR, elektronová spinová rezonance a UV/VIS spektroskopie).

V kapitole Výsledky a diskuse autor shrnuje výsledky, které získal pro skla na bázi V_2O_5 -ZnO- P_2O_5 (jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, měrnou hmotnost a molární objem, a termomechanickou analýzu a strukturu vybranými analytickými metodami). Stejný postup zvolil i pro systém Nb_2O_5 -ZnO- P_2O_5 (který doplnil ještě o chemický model), MoO_3 -ZnO- P_2O_5 a Fe_2O_3 -ZnO- P_2O_5 (určil ještě oxidační čísla železa). Pro čtenáře je zajímavé a přehledné, že na konci každé kapitoly shrnul přehledně výsledky svých experimentů pro konkrétní studovaný systém.

V Závěru disertant shnul získané výsledky a konstatuje, že každý z výše uvedených kovů se při vzniku skel chová odlišně. Vanad se ochotně redukuje, dochází ke vzniku VO^{2+} . VO^{2+} „provazují“ metafosforečnany a difosforečnany přes koordinační vazby a skla je možné připravit v celé kompoziční řadě. Niob se naopak redukuje velmi neochotně, a i když tvoří komplexní kationt NbO^{3+} (sklotvornost končí při koncentraci $x=15$). V případě molybdenu sklotvornost končí kolem koncentrace $x=25$. Železo ve sklech vystupuje jako Fe^{3+} , z hlediska orbitální konfigurace d^5 se nechová jako typický přechodný kov. Pro skla s niobem a molybdenem byl nově navržen chemický model založený na experimentálních strukturních datech a bilanci prvků. Tento model pohlíží na skla jako na materiály, tvořené reálnými chemickými sloučeninami a nikoliv směsí oxidů. Za těchto podmínek se takový systém snaží v rovnováze dosáhnout minima Gibbsovy energie. Pomocí modelu bylo také potvrzeno, že nezáleží na způsobu přípravy a použitých chemikáliích.

Podle mého názoru se jedná o zdařilou a metodicky komplexní práci s velkým množstvím získaných a diskutovaných výsledků, kde disertant dokázal zvládnout spektrum fyzikálně chemických i analytických metod včetně vyhodnocení výsledků těchto měření.

Doložená publikační aktivita studenta je dostatečná. Nejzajímavější výsledky byly publikovány v časopisech a ve sbornících tuzemských a zahraničních konferencí. Podle Web of Science (ke dni 23.7.2019) je disertant autorem/spoluautorem 4 impaktovaných prací.

Disertant prokázal následující schopnosti

- ✓ věnovat se aktuálnímu výzkumnému tématu,
- ✓ připravit velké množství vzorků,
- ✓ obsáhnout a zajistit široké spektrum analytických metod,
- ✓ prosadit své výsledky do impaktovaných zahraničních časopisů, což je „čím dál“ obtížnější a přijetí prací v časopisech svědčí o originalitě získaných výsledků.

Připomínky k disertační práci

- ✓ domnívám se, že „vedoucí práce“ se uvádí u diplomové práce, u disertace je to „školitel/ka“,
- ✓ práce má tradiční členění, „Teoretickou část“ bych ale nazval např. „Přehled o současném stavu problematiky“, pokud není na Univerzitě „doporučená struktura práce“,
- ✓ v práci nejsou uvedeny cíle práce ve speciální kapitole, což bývá v disertaci obvyklé,
- ✓ nejednotné psaní referencí, např: [27] S. Kaoua, et al., *J. Alloys and Compounds* 429 (2007) 276–279 vs. [34] D. Toloman, et al., *J. Alloys Compd.* 556 (2013) 67–70°; nebo autoři prací [17] J. R. Van Wazer,ale [18] Westman, A. E. R.,,
- ✓ velikost obr., příjemně působí, že všechny obr. mají stejnou velikost, ale pro čtenáře by bylo výhodnější, když by byly větší a některé, zejména spektra by byla názornější „na výšku“,
- ✓ popis některých obrázků měl být podrobnější, aby čtenář nemusel listovat v textu, popis by měl být „samonosný“ (např. Obr. 44 „Bilance nábojů kationtů a aniontů, řada B.“, Obr. 61 „Chemický strukturní model“).

Dotazy k disertační práci

- ✓ ovlivňují přechodné kovy ve „vašich“ sklech např. jejich barevnost, elektrické vlastnosti a nebo odolnost skel proti jejich hydrolýze; uveďte metody, kterými by bylo možné tyto vlastnosti studovat,
- ✓ lze na základě vašich výsledků odhadnout, když by byly přidávány do skel např. 2 vybrané kovy, jaké by vykazovalo toto sklo vlastnosti,
- ✓ UV/VIS spektroskopie - experimentální část, je správné uvádět oblast 200-1200 nm,
- ✓ odhadnete chyby měření při stanovení měrné hmotnosti, molárního objemu a termoanalytických vlastností u vašich vzorků,
- ✓ Obr. 28 - optické absorpční spektrum, je vhodné uvádět Absorbanci = 10?

Závěr

Na závěr svého posudku konstatuji, že i přes uvedené připomínky doktorská práce Ing. Petra Hejdy splňuje požadavky kladené vysokoškolským zákonem č.111/98Sb. na disertační práci a je v souladu se Studijním a zkušebním řádem Fakulty chemické technologie Univerzity v Pardubicích.

Práci **doporučuji** k obhajobě a po obhajobě **doporučuji** udělení akademického titulu PhD.



.....
V. Švorčík

V Praze dne 23.7.2019

OPONENTSKÝ POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Ing. Petra Hejdu:

„Vliv vybraných přechodných kovů na strukturu a vlastnosti fosforečnanových skel“

Predloženú dizertačnú prácu na získanie vedecko-akademickej hodnosti PhD. vypracoval Ing. Petr Hejda na Katedre všeobecnej a anorganickej chémie Fakulty chemicko-technologickkej Univerzity Pardubice pod vedením školiteľky Doc. RNDr. Jany Holubovej, PhD.

Dizertačná práca je zameraná na skúmanie štruktúry a vybraných fyzikálnych vlastností fosforečnanových skiel so zložením odvodením od metafosforečnanu zinočnatého prídavkom oxidov prechodných kovov (oxidu vanadičného, oxidu niobičného, oxidu molybdénového a oxidu železitého).

Komplexné štúdium štruktúry bolo realizované kombináciou viacerých spektroskopických metód (^{31}P MAS NMR, ESR, Ramanova spektroskopia, UV-VIS spektroskopia). Na základe výsledkov skúmania štruktúry sa interpretovali závislosti vybraných fyzikálnych vlastností (merná hmotnosť, molárny objem, mikrotvrdosť, teplota skleneného prechodu, teplota mäknutia a koeficient teplotnej rozťažnosti) od zloženia skiel.

Uvedené ciele práce sú stručne prezentované v súhrne práce a v jej úvode (kap. 1). Z pohľadu súčasného stavu problematiky a s prihliadnutím na orientáciu na fosforečnanové sklá možno vytýčené ciele práce hodnotiť ako nanajvyššie aktuálne. Práca sa organicky začlenila do vedeckého profilu renomovaného školiaceho pracoviska, ktoré v danej oblasti nesporne zaujíma špičkové postavenie.

Predložená dizertačná práca je v rozsahu 90 strán vypracovaná v českom jazyku s anglickým stručným súhrnom.

V druhej kapitole sú zhrnuté teoretické základy a definície teórie skleneného stavu a základy použitých spektroskopických metód spolu so základnými poznatkami o štruktúre fosforečnanových skiel a začlenení študovaných oxidov prechodných kovov do ich štruktúry.

V experimentálnej časti (kap. 3) je podrobne opísaná syntéza skúmaných skiel spolu s metódami skúmania ich vlastností a štruktúry. Výsledky získané pre jednotlivé skúmané sklotvorné sústavy sú podrobne opísané v kapitole 4, ktorá

z pohľadu získaných výsledkov a splnenia stanovených cieľov tvorí ťažiskovú časť predloženej dizertačnej práce.

Sumárne sú získané výsledky stručne prezentované v závere (kap. 5), z ktorého jednoznačne vyplýva splnenie vytýčených cieľov práce.

Významnou skutočnosťou, ktorú treba na tomto mieste zdôrazniť je, že Ing. Hejda publikoval získané výsledky v špičkových odborných časopisoch (3 x J. Non. Cryst. Solids a 1 x Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B), pričom v dvoch prípadoch figuruje ako prvý autor. Tieto publikácie uverejnené v špičkových karentovaných časopisoch boli podrobené prísnej oponentúre. Tieto skutočnosti v dostatočnej miere potvrdzujú autorovu odbornú spôsobilosť.

Po formálnej i jazykovej stránke je práca napísaná na dobrej úrovni s akceptovateľným množstvom drobných chýb.

K práci nemám žiadne pripomienky zásadnejšieho charakteru. Z pohľadu drobných nedostatkov možno upozorniť na:

Nejasnú formuláciu na str. 11 - „*pevnou látku bez krystalické struktury, která se při zahřívání nepřetržitě přechází na kapalinu.*“

Na str. 12 je teplota skleného prechodu charakterizovaná viskozitou 10^{13} Pa.s. Správnejšie by asi bolo 10^{13} dPa.s.

Na str. 16 by X mali byť prvky a nie oxidy: „*0,5X₂O–0,5P²O⁵ (X – oxidy alkalických kovů)*“.

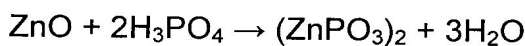
Frekvencia žiarenia v rovnici (1) na str. 28 by mohla byť označená ako ν (bez Δ).

MAS NMR na str. 30 by bolo lepšie preložiť ako nukleárna magnetická rezonancia pri rotácii pod magickým uhlom (v texte je: „*nukleární magnetická rezonance pod magickým úhlem*“).

V rovnici (11) na str. 35 chýba vysvetlenie významu použitých symbolov.

Na str.37 je nejasná formulácia: „*do kterých byly přidávány oxidy vanadičný, vanadičný, niobičný, molybdenový a železitý.*“

Nesprávna stechiometria v rovnici (14) na str. 40:



Nejasná formulácia na str. 48: „*To ve svém důsledku vede k rozšiřování spekter, viz obr., což následně komplikuje rozklad MAS NMR spekter na pásy na jednotlivé pásy.*“

Ako sa XRD stanovuje "reálne zloženie"? Citujem zo str. 52: "Reálné chemické složení připravených skel bylo posouzeno pomocí μ -XRD analýzy".

V Tab. 5 na str. 53 je uvedené nesprávne zloženie skiel.

Na str. 54 sa text odvoláva na Obr. 38. Koeficient teplotnej rozťažnosti je ale na Obr. 39.

Na str. 55 chýba číslo obrázku: „Všetchna spektra byla rozložena na pásy a příklad rozkladu jednoho spektra z každé kompoziční řady je uveden na obr...“

Nejasná formulácia na str. 64. „Dalším přechodným kovem, jehož vliv na vlastnosti a strukturu při formální změně chemického složení od metafosforečnanu zinečnatého po molybdenan zinečnatý $((1-x/50)Zn(PO_3)_2-(x/50)ZnMoO_4)$, tedy v kompoziční řadě $xMoO_3-50ZnO-(50-x)P_2O_5$.“

Na str. 66 chýba číslo obrázku. „Z obr... je patrné, že přídavky molybdenu...“

V diskusii by som uvítal stanovisko doktoranda k možnostiam využitia termodynamického modelovania, ktoré by mohlo slúžiť k overeniu získaných závislostí štruktúry od zloženia skiel.

Záverom konštatujem, že Ing. Peter Hejda v plnej miere preukázal 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 5.8.2019

Prof. Ing. Marek Liška, DrSc., Dr.h.c.