

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor práce: Veronika Kosinová

Název práce: Syntéza a studium fosforečnanových pigmentů

Oponent práce: Václav Slovák, Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita

Předkládaná disertační práce je zaměřena na přípravu a vlastnosti barevně zajímavých nových pigmentů na bázi $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ resp. $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$.

Práce má standardní členění a průměrnou formální úroveň. Místy se vyskytují gramatické chyby (např. „Tyto omezení snižují ...“, str. 11), překlepy (např. „Tyto pigmenty na rozdíl od anorganických vykazují velice jasné a syté pigmenty, ...“, str. 11) nebo zřejmě chybějící části vět (např. „Fosforečnany mohou být modifikovány chemicky, mezi které patří např.: fosfomolybdenany ... nebo fosfokřemičitany.“, str. 15). Mnoho obrázků má velmi nízkou technickou kvalitu (např. všechny difraktogramy). Stylistické schopnosti autorky jsou rovněž spíše slabé.

V úvodu autorka stručně popisuje motivaci výzkumu a jasně formuluje cíle práce. Teoretická část obsahuje řadu informací o pigmentech a metodách jejich studia, hlavní (20 stran) je však kapitola 2.2.1 „Fosforečnanové pigmenty s NASICON strukturou“, která se však fosforečnanovým pigmentům s NASICON strukturou vůbec nevěnuje. Prací věnovaných tomuto tématu není mnoho, ale existují a překvapivě nejsou v teorii zahrnuty (např. E.A. Chavarriaga et al.: Dyes and Pigments 157 (2018) 1–10). Experimentální část obsahuje popis použitých syntézních postupů a charakterizačních měření. Tento popis je často příliš stručný a místy nejednoznačný – viz dotazy níže. Z části věnované vlastním výsledkům a jejich diskusi je jasné, že autorka připravila, otestovala a zhodnotila poměrně velké množství vzorků. Povedený je závěr práce, který představuje zdařilou sumarizaci získaných výsledků.

Vědecký přínos práce je zřejmý – byla připravena a popsána nová skupina barevně zajímavých pigmentů s vysokou teplotní stabilitou. Cenná je také zkušenost se sol-gel syntézou, i když tento způsob přípravy nevedl k „nejlepším“ vzorkům. Získaná data byla publikována v kvalitních časopisech a prezentována na mezinárodních konferencích.

K práci mám několik drobných připomínek a dotazů, které případně mohou sloužit jako podklad pro diskusi u obhajoby:

- Co znamená dodatečná kalcinace po dobu 12 – 48 hodin (str. 47, SSR, ve výsledcích jsou k nalezení pouze vzorky kalcinované 6 nebo 12 hodin)?
- Jak byly mineralizátory aplikovány u sol-gel metody? Na str. 48 je uvedeno, že „do práškové směsi výchozích surovin byl přidán mineralizátor...“ – je to tak?
- TA záznamy na obr. 16 a 17 jsou v diskusi na str. 57 komentovány jako „zcela odlišné výsledky“. V čem autorka vidí tu zásadní odlišnost?
- U žárové mikroskopie (obr. 20) není zřejmé, které vzorky (na jakou teplotu a jak dlouho kalcinované) byly testovány.
- Na str. 77 autorka uvádí, že při použití mineralizátorů „v pigmentech pravděpodobně nevznikají žádné rozpustné fáze“. Jaký je vlastně „chemický osud“ mineralizátorů při přípravě?
- V závěru na str. 92 autorka píše „Pigmenty jsou stabilní do teploty 1500°C, vzorky s obsahem hořčiku jsou stabilní nad 1500°C.“ Na základě jakých dat byl tento závěr učiněn?

- Z formulací použitých v práci vyplývá, že vysoká termická stabilita pigmentů je výhodou. Existují důvody (nebo aplikace) pro přípravu pigmentů odolávajících opravdu velmi vysokým teplotám (např. 1500°C)?
- Jaká je reprodukovatelnost studovaných syntéz z pohledu výsledků hodnocení barevnosti? Byla nějak posuzována?
- Literatura 109, kde je V. Kosinová uvedena jako druhá autorka a na kterou je v práci hojně odkazováno, není uvedena v seznamu vlastních prací. Proč?

Závěr: Předloženou disertační práci **doporučuji** přijmout k obhajobě.

V Ostravě dne 10.3.2020.

V. Slovák

Posudok dizertačnej práce

Autor: Ing. Veronika Kosinová

Názov práce: Syntéza a studium fosforečnanových pigmentů

Školiteľ: Prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Študijný program: P2832 Chemie a chemické technologie

Obor: Anorganická technologie

Školiace pracovisko: Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Dizertačnú prácu Ing. Veroniky Kosinovej s názvom „*Syntéza a studium fosforečnanových pigmentů*“ tvorí text v rozsahu 100 strán. Teoretickej a experimentálnej časti je venovaná približne rovnaká časť tohto textu. Zoznam použitej literatúry obsahuje 110 položiek, z ktorých všetky možno považovať za hodnotné zdroje. Zväčša sa jedná o citácie z dobrých odborných časopisov.

Na rozdiel od predpisov, ktoré zaväzujú autorov doktorandských prác na Slovensku zaradiť do nich zvláštnu časť venovanú cieľom, v ČR takýto predpis nie je. To však neznamená, že v predloženej dizertačnej práci cieľ práce nemožno nájsť. Naopak, je jasne formulovaný v úvode dizertačnej práce, zároveň je doplnený na strane 19 v závere časti 2.2.1.1 *Struktura NASICON* a konečne aj v úvode záveru práce. Tu sa spomína, že hlavným cieľom dizertačnej práce je štúdium pigmentov na báze fosforečnanových sloučenín s NASICON štruktúrou typu $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ a $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$, pričom v druhom prípade hodota x je na úrovni 0,25 a 0,5. Konkrétne sa jednalo o hodnotenie vlastností týchto látok pre ich použitie v keramických glazúrach. Možnosť čiastočnej náhrady kobaltu v týchto pigmentoch za horčík je zdôvodnený znížením zdravotných rizík vyplývajúcich z pravdepodobnej karcinogenity kobaltu v pigmentoch bez obsahu horčíka. Hlavnou metou bolo pri zámene kobaltu za horčík dosiahnutie rovnakých farebných vlastností ako u pôvodných pigmentov. Tento cieľ práce možno považovať z vedeckého, ako aj z praktického hľadiska za legitímny a navyše aj ambiciózne vzhľadom na mimoriadnu dôležitosť náhrady tradičných toxických pigmentov za pigmenty prijateľné z hľadiska nižšieho rizika zdravotných dopadov.

Výber tém teoretickej časti dizertačnej práce možno hodnotiť ako rozumný. Z formálneho aj obsahového hľadiska je vyvážený a poskytuje prehľadný a dostatočne podrobný úvod k experimentálnej časti. Táto časť práce je napísaná jasne a zrozumiteľne a zároveň je aj veľmi prehľadná. Členenie experimentálnej časti na jednotlivé kapitoly je logické.

Stratégia plnenia vyššie uvedených cieľov je založená na syntéze pigmentov jednak tradičnou keramickou metódou v tuhej fáze s využitím CoCO_3 , MgCO_3 , a ZrO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a H_3PO_4 a jednak na syntéze $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ sól-gél metódou vychádzajúcej z $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a H_3PO_4 . Pripravené pigmenty boli aplikované v dvoch typoch komerčných keramických glazúr, pričom boli charakterizované ako farebné vlastnosti pripravených pigmentov, tak aj finálnych keramických glazúr. K charakterizácii pripravených pigmentov patrila röntgenová difrakčná analýza, termická analýza, žiarová mikroskopia a distribúcia veľkosti častíc. Zvláštna časť bola venovaná vplyvu mineralizátorov na vlastnosti pigmentov a finálnych glazúr.

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že téma predloženej dizertačnej práce je aktuálna a výber použitých experimentálnych metód, ako aj metód spracovania výsledkov zodpovedá

vytýčeným cieľom. So stratégiou výskumu možno vcelku súhlasiť a interpretácie získaných výsledkov hodnotím ako korektné. Záver dizertačnej práce je značne rozsiahly. Sú mu venované takmer celé tri celé strany, ktoré sa podrobne venujú najvýznamnejším výsledkom dizertačnej práce. Tieto závery so stanovenými cieľmi korešpondujú a ciele možno považovať za splnené. Taktiež, krátke všeobecné zhrnutie v záverečnej časti záveru je jednoznačné a potvrdzuje splnenie hlavného cieľa dizertačnej práce, ktorým bola syntéza pigmentov s nižším obsahom kobaltu pri zachovaní pôvodných farebných vlastností referenčného pigmentu.

Predloženú dizertačnú prácu hodnotím veľmi pozitívne ako z obsahového hľadiska, tak aj po stránke jej formálneho spracovania.

Pripomienky a otázky:

1. Jednou z pozitív dizertačných prác na Slovensku je už spomenuté povinné zaradenie cieľov práce do samostatnej časti v jej úvode. Táto časť zvyčajne obsahuje okrem hlavného cieľa aj ciele parciálne. Tie lepšie umožňujú čitateľovi pochopiť aj celú stratégiu výskumu. (Iná vec však je, že v mnohých prípadoch tieto ciele v skutočnosti žiadnymi vedeckými, resp. odbornými cieľmi nie sú.) Problém nejasnosti cieľov a stratégie skúmania sa tejto práce síce netýka, avšak možno sa nad takýmto riešením v budúcnosti zamyslieť.
2. Domnievam sa, že do anotácie tejto práce snád' mohla byť zaradená aj jedna veta vyjadrujúca hlavný cieľ práce a zdôvodnenie náhradzovania kobaltu horčíkom.
3. Všeobecná požiadavka na veľkosť častíc pigmentov je, že ich hlavný podiel by sa mal pohybovať v rozsahu dvoch poriadkov od 0,01 μm do 10 μm . Pretože veľkosť častíc pigmentov ovplyvňuje pomerne veľký počet ich vlastností, pre každú existuje určitá optimálna hodnota. Akej vlastnosti alebo skupine vlastností sa dáva prednosť pri vyššie spomenutom rozsahu veľkosti častíc.
4. Optimálny čas mletia pripravených pigmentov bol 60 minút. To je doba, pri ktorej sa kryštalická štruktúra mnohých látok mení na amorfnú aj u „nízkoenergetických“ mlynov. Nedochádzalo aj v tomto k nejakým zmenám zaznamenateľným na RTG záznamoch pigmentov?
5. Zmeny farebnosti pigmentov v dôsledku náhrady kobaltu za horčík sú v tejto práci objektívne charakterizované piatimi parametrami (L^* , a^* , b^* , S, H^0). K priťažlivosti tejto práce by prispelo, ak by boli do nej zaradené aj nejaké ilustračné obrázky pigmentov a glazúr. Predpokladám, že hlavný dôvod tohto nezaradenia boli obavy z farebného posunu súvisiaceho s farebnou tlačou. Je to tak?
6. Na základe určenia charakteristík farieb troch vzoriek pigmentov zahrňujúcich jednu nemodifikovanú a dve s čiastočne nahradeným kobaltom, je asi ťažké povedať, aká by bola zmena týchto parametrov pri vyššom stupni substitúcie kobaltu. Predsa len, vedeli by ste túto zmenu odhadnúť? Táto otázka by mohla byť motivovaná záujmom o zistenie najvyššieho, ešte akceptovateľného stupňa substitúcie.

Záver:

Na základe predloženej dizertačnej práce s názvom „*Syntéza a studium fosforečnanových pigmentů*“ odporúčam prijať prácu k obhajobe a po jej úspešnom obhájení udeliť Ing. Veronike Kosinovej akademický titul „**philosophiae doctor**“.

Bratislava, 22. 2. 2020

Prof. Ing. Kaľol Jesenák, PhD.

OPONENTSKÝ POSUDOK

Doktorandskej dizertačnej práce

téma: **SYNTÉZA A STUDIUM FOSFOREČNANOVÝCH
PIGMENTŮ**

doktorand: **Ing. Veronika KOSINOVÁ**

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

V snahe vyrábať ekologicky prijateľnejšie pigmenty sa testujú nové postupy prípravy pigmentov, vývoj sa zameriava predovšetkým na substitúciu toxických ťažkých iónov - chromofórov v hostiteľskej mriežke. Zámerom práce „Syntéza a studium fosforečnanových pigmentů“ bolo pripraviť farebne zaujímavý pigment na báze Co-Zr-P-O pre kolorovanie keramických glazúr dvomi technikami - klasickou metódou vysokoteplotnej syntézy a metódou sol-gel z viacerých východiskových surovín (prekurzorov) zahrňujúc parciálnu substitúciu Co za Mg a sledovanie vplyvu mineralizátorov.

Písomná práca predložená k obhajobe spĺňa všetky náležitosti dizertačnej práce. Po jasnom zadefinovaní cieľov práce v úvode, v teoretickej časti, po klasifikácii keramických pigmentov, je pojednávané o fosforečnanových zlúčeninách so štruktúrou NASICON, ich vlastnostiach a použití. Kapitola je ukončená súborom metód syntézy fosforečnanov a doplnená o metodiky, ktoré boli v práci použité pri identifikácii a charakterizácii vlastností produktov realizovaných syntéz. V kontexte uvedenej študijnej literatúry, teoretická časť dokazuje schopnosť doktorandky selektovať informácie a spracovať ich v krátku výpovednú „rešerš“ o dôležitosti fosforečnanových zlúčenín so štruktúrou NASICON.

Na experimentálnu časť, ktorá obsahuje najnutnejšie informácie o postupoch syntézy a metód analýz produktov, nadväzuje rozsiahla kapitola „Výsledky a diskusia“. Tu sú veľmi prehľadne, chronologicky (podľa vlastností) v jednotlivých fázach prípravy mapované parametre produktov syntéz. Finálne produkty syntézy sú hodnotené vo vzťahu ku kľúčovým vlastnostiam keramických pigmentov (zrornosť, fázová čistota, termická stabilita, farebnosť pigmentu – prášku a vyfarbovanie glazúry). Výsledky sú veľmi prehľadne prezentované v tabuľkách a grafoch.

Doktorandka vykonala veľký počet syntéz, charakterizovala produkty, na základe ktorých vyslovila jasné závery k spôsobu prípravy a finálnych vlastností pripravených práškov, porovnávala efekt mineralizátorov a potvrdila možnosti parciálnej substitúcie Co za Mg. Podarilo sa jej pripraviť fialovo-modrý pigment pre nízkotepelné glazúry.

K predloženej práci mám nasledujúce poznámky a prípadne otázky:

Poznámky bez požiadavky na odpoveď:

Zjednotenie termínov je vhodné: V jednom prípade na str. 18 bolo použité menej užívané staršie označenie pre kryštálové sústavy (jednoklonné, kosočtvorečné) inak boli používané termíny monoklinická, orthorombická.

str.46: Chybné uvedené číslo jednej z použitých olovnatých glazúr. U glazúr by bolo vhodné uviesť aj teploty natavovania glazúry.

U chemikálií by bolo vhodné uviesť čistotu látok.

V práci chýba obr. 33 a 34.

Otázky:

- *Z výsledkov aplikácie pripravených pigmentov v glazúrach je zrejмый výrazný posun vo farebnom odtieni oproti čistému pigmentu (zmena hodnôt a^* , b^*). Je takáto zmena bežná po aplikácii pigmentov do transparentných glazúr? Je posun v prospech požadovaného odtieňa?*
- *Dedukujem z poradia glazúr na str. 46 a poradia v tabuľke na str.77, že glazúra s vyšším obsahom PbO výraznejšie vplýva na posun hodnôt a^* , b^* . Ako by ste zdôvodnili zmenu parametrov a^* , b^* ?*
- *Práca neuvádza výsledky vyfarbovacej schopnosti pigmentov pripravených s mineralizátorom v glazúrach. Možno predpokladať, že efekt bude korelovať s výsledkami prezentovaných v kap. 4.5.4?*
- *Sú pripravené pigmenty použiteľné aj v bežných farbách? Ako je to s chemickou stabilitou fosforečnanových pigmentov?*
- *Upravuje sa (je zjednotená) zrnitosť vzoriek pred testovaním tepelnej stability (kap. 4.4, kap. 4.6.4.)?*

Doktorandka urobila nesmierny kus práce, podarilo sa jej pripraviť keramický pigment so zníženým obsahom kobaltu a ďalší výskum nasmerovala na overenie vplyvu mineralizátorov. Dizertačná práca je na dobrej odbornej úrovni a práca prináša nové poznatky. Doktorandka sa v rámci doktorandského štúdia zúčastnila viacerých konferencií kde prezentovala čiastkové výsledky svojej výskumnej práce. V zozname publikácií autorky na str. 99 sú uvedené aj 4 príspevky publikované v renomovaných vedeckých časopisoch.

Dizertačná práca predložená 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 pani Ing. Veronike Kosinovej titul PhD. (*Philosophiae doctor*).

Košice, 12.2.2020

prof. Ing. B. Pléšingerová, CSc.

Technická univerzita v Košiciach,
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
ÚMET, Oddelenie nekovových materiálov
Park Komenského 3, 040,02 Košice