

Oponentský posudek disertační práce:

Ing. Simona Brázdová:

„Vliv valenční sféry kovů na vlastnosti metafosforečnanových skel”

Předložená disertační práce je věnována studiu vlivu mědi, zinku, vápníku a hořčíku na strukturu a fyzikálně-chemické vlastnosti metafosforečnanových skel.

Po stručném úvodu, kde autorka uvádí motivaci ke studiu těchto systémů, následují přesně definované vytčené cíle disertační práce.

Druhá kapitola představuje teoretický úvod, je věnována popisu anorganických skel, skelnému přechodu a základnímu termodynamickému popisu skel. Dále autorka popisuje fosforečnanová skla a jejich aplikační potenciál, zejména v oblasti biomedicíny. Přehledně tak shrnuje dosavadní úroveň problematiky, na kterou v dalších částech práce navazuje.

V další části kapitoly se pak zabývá možnými strukturními jednotkami fosforečnanových skel a jejich výskytem v souvislosti s technologií přípravy skel. S tím souvisí další část kapitoly, popisující použité kovy ve studovaných skelných systémech. Autorka na příkladech z literatury uvádí, jak jednotlivé použité kovy mohou ovlivnit vlastnosti skel, zejména s ohledem na jejich aplikační potenciál v biomedicině.

Subkapitola 2.5 je věnována použité metodice studia skel. V první řadě je využita Rentgenová difrakce (XRD) pro potvrzení skelného charakteru vzorků. Dále pak rentgenová fluorescenční analýza (XRF) pro určení chemického složení vzorku. Významnou roli při studiu skel hraje i Ramanova spektroskopie. Dále je to nukleární magnetická rezonance (NMR) a elektronová paramagnetická rezonance (EPR), poskytující informace o mikrostruktuře látky.

Z oblasti termických analýz pak autorka uvádí termomechanickou analýzu (TMA) a diferenční skenovací kalorimetrii (DSC), zejména pro zjištění charakteristických teplot, kapitolu uzavírá popis metodiky studia rozpustnosti a chemické odolnosti.

Následuje třetí kapitola – Experimentální část. V první části kapitoly popisuje autorka syntézu binárních a ternárních vzorků, včetně detailního nominálního složení. Dále následuje identifikace připravených vzorků – XRD a XRF, Ramanova spektroskopie, NMR, EPR, TMA a DSC, stanovení měrné hmotnosti a měření rozpustnosti a UV-VIS spektroskopie.

Nejcennější a nejrozsáhlejší část celé práce představuje kapitola čtvrtá, kde disertantka uvádí a diskutuje naměřené výsledky. Asi nejdůležitější experimentální výsledky poskytla Ramanova spektroskopie, zejména sledování vlivu zvolených kovů na intenzity a posuvy maxim vibračních pásů. Z výsledků autorka vyvozuje, že Cu, Zn a Mg mají koordinační číslo 4, zatímco u vápníku se jedná o koordinační číslo 6. Dále ze změny intenzit vibračních maxim lze usoudit na změnu relativní iontovosti Zn, Ca a Mg v kompozičních řadách (Obr. 28).

Kvalitativní a kvantitativní posouzení fosforečnanových jednotek lze učinit na základě NMR spektroskopie. Relativní zastoupení fosforečnanových strukturních jednotek pak autorka uvádí na Obr. 30 – 32 pro Zn-Cu, Ca-Cu a Mg-Cu řady. Na základě srovnání s počítačovou simulací usuzuje, že měď v oxidačním stavu +II se v těchto sklech vyskytuje ve dvou paramagnetických centrech s orthorhombickou symetrií.

Na základě těchto analýz uvádí disertantka v subkapitole 4.5 chemický model studovaných skel, tedy reálné chemické složení vyjádřené skutečnými sloučeninami. Modely pro jednotlivé řady pak uvádí na Obr. 45 – 47. Vytvoření těchto modelů lze považovat za jeden z nejcennějších výsledků celé práce.

V rámci termické analýzy byla nejprve studována teplota skelného přechodu, jako základní charakteristika skelného stavu. Kompoziční závislosti teplot skelného přechodu autorka diskutuje na základě modelové představy stínění náboje jádra prostřednictvím d-elektronů. Na to navazuje studium kompozičních závislostí koeficientu teplotní roztažnosti, které jsou diskutovány na základě očekávané vazebné energie.

Dále byla studována tepelná kapacita tavenin, dokladující, že vytvořená skla nejsou čistě mechanickou směsí binárních sloučenin a nelze uvažovat platnost Neumann-Koppova pravidla.

V souvislosti s možným aplikačním potenciálem byla rovněž studována rozpustnost jednotlivých skel ve vodném prostředí. Z experimentu vyplývá, že s přidávkem Mg, Ca a Zn rozpustnost skel roste. Z časové závislosti průběhu rozpouštění byla odvozena i tloušťka povrchové vrstvy.

V závěru práce autorka stručně shrnuje důvody použití jednotlivých kovů a metafosforečnanu jakožto anionu. U jednotlivých kovů dokládá, jak vypadá jejich koordinační polyedr. U všech tří řad dokládá chemické modely, kde ukazuje, že u těchto skel existují 2 odlišné koncentrační oblasti – vysoká a nízká koncentrace mědi. Disertantka odpovídá na stanovené cíle a shrnuje detailní diskusi jednotlivých subkapitol. Ukazuje, že teplota skelné transformace souvisí s hustotou slabých interakcí ve skle, zatímco koeficient teplotní roztažnosti souvisí s energiemi vazeb kovu a kyslíku a rozpustnost skel je určena iontovostí vazeb. Výsledky práce potvrzují dominantní vliv elektronové konfigurace kationtů na vlastnosti metafosforečnanových skel a tím i na jejich aplikační potenciál.

Následuje bibliografie práce, která obsahuje 123 citací. V kapitole 7 je uveden seznam publikací disertantky jak k tématu práce, tak i na jiná témata.

K práci nemám žádné závažné výhrady, naopak oceňuji přehlednost, názornost a dobrou čitelnost celé práce. Zejména jsem ocenil dobrou čitelnost a názornost grafů. Po experimentální stránce práce obsahuje obrovské množství cenných původních experimentálních výsledků, na základě nichž byly vytvořeny příslušné chemické modely a formulovány zobecňující závěry. Oceňuji i podstatně jednoznačnou diskusi jak u dílčích výsledků tak i u shrnujících závěrů. Velmi cenné je vytvoření chemických modelů jednotlivých skel.

Závěrem rád konstatuji, že Ing. Simona Brázdová předložila práci, která je jak po modelové, tak i po experimentální stránce významným příspěvkem do vysoce aktuálního výzkumu fosforečnanových skel s výrazným aplikačním potenciálem. Navíc, jak plyne ze závěrečné kapitoly práce, část výsledků práce byla již publikována na mezinárodní úrovni.

Ing. Simona Brázdová jednoznačně prokázala schopnost samostatné vědecké práce, využití dostupného experimentálního vybavení, kritické analýzy výsledků a jejich interpretace v rámci vytvořených a detailně diskutovaných chemických modelů.

Práci doporučuji k obhajobě a rád věřím, že po úspěšné obhajobě bude Ing. Simoně Brázdové přiznán titul Doktor (Ph.D.).

V Praze, 11. 10. 2023


doc. RNDr. Pavel Svoboda, CSc.

Posudek disertační práce: Simona Brázdová „Vliv valenční sféry kovů na vlastnosti metafosforečnanových skel“.

Disertační práce je věnována důležitému problému, a to chemickému pohledu na to jak a proč valenční sféra kovů modifikuje vlastnosti skel na bázi metafosforečnanů.


Práce má klasické členění. V teoretické části, str. 13-15, je velmi sympaticky předložena rešerše relevantní náplni a cílům práce. Autorka prakticky využívá chemický model pro oxidová skla, v tomto případě v souvislosti se studiem substituce atomů mědi atomy Ca, Mg a Zn v metafosforečnanech. Značná pozornost je tedy věnována i těmto elementům. Velmi pěkně, v relaci k cílům práce, jsou představeny diagnostické metodiky užitá ke studiu skel. Experimentální část (str. 36 – 45) stručně a jasně popisuje přípravu skel a zařízení užitá k jejich diagnostice včetně způsobu měření rozpustnosti skel. To nejdůležitější je v kapitole „Výsledky a diskuze“ na stránkách 46 – 95. Prezentace výsledků je přesvědčivá a kompletní. Diskuze výsledků je velmi pěkná. Je třeba konstatovat, že autorka má skutečně hluboký vhled do podstaty užitých diagnostik což vedlo k jejich komplexnímu využití při interpretaci výsledků a v diskuzi. Autorka jasně ilustrovala užitečnost a nutnost aplikace chemického modelu k vysvětlení pozorovaných závislostí vlastnost vs. chemické složení. Představa oblasti koexistence binárních metafosforečnanů a následně oblasti směsných metafosforečnanů, v závislosti na chemickém složení, je názornou ilustrací významu chemického modelu oproti jednoduchému „principu aditivity“.

K práci nemám připomínky. Z hlediska věcného i formálního je dle mého názoru velmi pěkně zpracována a nepochybně je další ilustrací užitečnosti „chemického modelu“ ke studiu oxidových skel.

Mám jen jeden dotaz: Zajímá mne názor autorky na současný růst hodnot CTE a T_g u skel kde je substituována měď vápníkem.

Závěr.

Autorka prokázala experimentální zručnost a schopnost pracovat s velmi rozsáhlou diagnostikou. Prokázala též schopnost velice pěkné a původní interpretace výsledků. Je spoluautorkou celkem tří publikací v impaktovaných časopisech a své výsledky presentovala na třech mezinárodních a jedné národní konferenci. Předložená práce podle mého názoru splňuje bez výhrad kritéria kladená na PhD disertaci. Doporučuji tedy, aby předložená disertace byla přijata k bezpochyby úspěšné obhajobě.


Ladislav Tichý