

Posudek oponenta disertační práce

Autor práce: Ing. Jan Hroch

Název disertační práce: Syntéza a struktura perovskitů

Vedoucí práce: doc. Ing. Žaneta Dohnalová, Ph.D.

Studijní program/Obor: Chemie a technologie materiálů/Anorganická technologie

Oponent: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr., UPCE, FCHT, Pardubice

1. Zhodnocení obsahu, formální stránky a výsledků dizertační práce

Disertační práce *Ing. Jana Hrocha* se zabývá způsoby syntézy, charakterizací a studiem vybraných vlastností anorganických pigmentů s perovskitovou strukturou typu $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ a $0,5$). Student pomocí čtyř metod syntetizoval hnědé/hnědočerné perovskitové sloučeniny $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ s vysokou termickou stabilitou s potencionálním uplatněním jako keramické pigmenty případně jako tzv. cool pigmenty. Student náležitě diskutoval a kriticky zhodnotil naměřené výsledky vlastností syntetizovaných pigmentů v závislosti na způsobu jejich přípravy, resp. dle jejich speciálních fyzikálních a strukturních parametrů a závěrem navrhl nejvhodnější metodu jejich přípravy. Výsledky jeho práce jsou také odpovídajícím způsobem podloženy publikacemi. *Po formální a obsahové stránce* je předložená disertační práce sepsána na vysoké úrovni, obsahuje všechny nezbytné náležitosti a části předepsané pro tento typ publikací. Práce obsahuje celkem 121 číslovaných stran textu, z toho 22 stránek autor věnoval teoretické části práce a 6 stran popisu experimentálních metod. Kapitola Diskuse výsledků je zpracována v rozsahu 55 stran, přičemž zahrnuje 47 obrázků a 34 tabulek. Práce je doplněna seznamem tabulek, obrázků a používaných symbolů, což čitateli umožňuje dobrou orientaci při studiu textu disertační práce. Cíle práce jsou uvedeny v úvodní části práce. Autor uvádí celkem 81 použitých literárních zdrojů. Jazykové stránce práce student věnoval pozornost a i zde vykázal kvalitní práci, kde věnoval patřičnou pozornost gramatické stránce českého jazyka. Práce obsahuje minimum gramatických chyb a překlepů. Grafická úprava disertační práce je na vysoké úrovni, o čemž svědčí i řada snímků z analýzy SEM či záznamů barevnosti připravených pigmentů. Z hlediska obsahu disertační práce přináší řadu nejen vědeckých ale i odborných poznatků pro firmy hledající nové perspektivní výrobky pro evropský a světový trh.

Teoretická část disertační práce obsahuje velmi pěkně zpracovanou rešerši zaměřenou na anorganické pigmenty, které jsou určeny nejenom pro keramické výrobky, ale jsou vhodné i pro jiné speciální aplikace. V teoretické části disertační práce se proto autor zabývá různými možnostmi syntézy perovskitových sloučenin ze skupiny cíničitanů alkalických zemin ASnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) ve vztahu k jejich důležitým vlastnostem a některým dalším aplikacím. *Experimentální část disertační práce* detailně popisuje způsoby přípravy daných sloučenin s obecným označením $\text{SrSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ se zvoleným rozsahem substituce $x = 0,1 - 0,5$. Jednalo se zde o tzv. klasickou keramickou metodu a dále o suchou a mokrou mechanoaktivaci výchozí směsi surovin (SnO_2 , SrCO_3 a MnO_2) při 5 zvolených teplotách ($950\text{ }^\circ\text{C}$, $1050\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ a $1400\text{ }^\circ\text{C}$) a daném režimu kalcinace. Pigmenty se substitucí $x = 0,2$ byly navíc syntetizovány klasickou keramickou metodou s příspěvkem pěti různých mineralizátorů a při čtyřech teplotách ($950\text{ }^\circ\text{C}$, $1050\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$) a rovněž i mokrou metodou syntézy – srážením z roztoků dusičnanů (Mn^{2+} , Sr^{2+}) a Na_2SnO_3 . V případě metody srážení byla kalcinace provedena při teplotách $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$ a $1050\text{ }^\circ\text{C}$. V další části experimentální části práce jsou popsány zvolené metody charakterizace práškových materiálů, resp. pigmentů zaměřené na vlastnosti důležité pro jejich aplikaci. Jednalo se o měření barevnosti, distribuce velikosti částic, rentgenovou difrakční analýzu a měření difuzní odrazivosti v oblasti NIR $700 - 1650\text{ nm}$. Další metodou - simultánní diferenciatní termickou analýzou a termogravimetrií bylo zkoumáno tepelné chování reakčních směsí. Skenovací elektronová mikroskopie byla využita pro studium morfologie částic pigmentů. Kapitola obsahující *diskusi výsledků* je sepsána srozumitelně, podrobně a zároveň čtivě. Autor v diskusi věnoval pozornost fázovému složení připravených práškových vzorků získaných pomocí rentgenové difrakční analýzy a zhodnotil parametry distribuce velikostí částic zjištěných pomocí laserového granulometru dle Mieho teorie. Kriticky vyhodnotil barevnost v daném systému CIE $L^*a^*b^*$ objektivně za pomoci spektrofotometru a to po aplikaci pigmentu do akrylátové vodouředitelné disperze v tzv. plném tónu a v ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1. Pigmenty byly hodnoceny také z hlediska jejich schopnosti odrážet sluneční záření v rozsahu vlnových délek $700 - 1650\text{ nm}$. Z hodnoty solární odrazivosti vyjádřených podle standardu ASTM G173-03 a srovnáním solární odrazivosti pigmentů s komerčním pigmentem *Brown 20* byly vyhodnoceny pigmenty srovnatelné s tímto pigmentem. Pomocí snímků SEM analýzy student zhodnotil vliv metod suché mechanoaktivace a klasické keramické metody s příspěvkem mineralizátorů na tvorbu shluků po kalcinaci a vliv kalcinace na morfologii částic u srážecí metody. *Kapitola obsahující závěry práce* shrnuje přehledně získané výsledky a optimální metody přípravy i s ohledem na úsporu energie.

Shrnutí

V práci jsou obsaženy nové a cenné poznatky z výzkumu přípravy a charakterizace pigmentů na bázi perovskitů.

Jak vyplývá z uvedeného, jedná se o experimentálně bohatou studii, která obsahuje velké množství práce jak při přípravě samotných pigmentů, tak pak při následném provádění všech metod jejich charakterizace a dalších testů. I z tohoto důvodu je předložená dizertační práce obsahuje množství nových cenných výsledků v dané oblasti.

Získané výsledky jsou srozumitelně a přehledně diskutovány a zpracovány ve formě obrázků, grafů a tabulek. Práce je psána velmi pečlivě, téměř bez překlepů nebo jich je jen velmi málo, což rovněž chválím a oceňuji.

2. Připomínky a dotazy k předložení disertační práci

Připomínky: rozhodně nijak nesnižují úroveň práce.

- V části Annotation “... where substitution x moves in in 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 and 0,5” Anglický text by zde zasloužil desetinné tečky.
- Str. 17 Tabulka 1: Indexy lomů pro vybrané anorganické pigmenty [6]: Jaké jsou běžně uváděné hodnoty indexů lomu pro rutilový typ TiO_2 : je to 2,8 nebo i lze nalézt v literatuře nepatrně jiné hodnoty?
- Str. 28: „Následně byla směs kalcinována při teplotách 850 a 1000 °C s dobou zádrže 3 hodiny.“ Termín „zádrže“: nelze použít při překladu textu jiný termín?
- Str. 28 „Při zachycení a rozdrčení částic směsi mezi mlecími tělesy dojde k akumulaci přebytečné potenciální energie. Ta, je následně využita k rozrušení vazeb mezi částicemi, tvorbě defektů a k povrchovým změnám částic“. Tato věta, resp. překlad a termín potenciální energie: nelze popsat a vyjádřit jinak?
- Str. 29 „Tato vysoká hodnota z nich dělá vysoce kvalitní keramické pigmenty[48]“. Tato věta, resp. překlad: nelze v českém jazyce vyjádřit trochu přesněji?
- Str. 33 „Vzniklá sraženina byla ponechána zrát ...“. Opět asi vzniklo při překladu: co znamená pojem zrát?
- Str., 34 „Dochází k tvorbě vazeb a k růstu polymerní sítě“. Jak si autor při popisu sol gel metody představuje růst polymerní sítě.
- Str. 59: „Optimální střední velikost částic d_{50} pro aplikovatelnost pigmentu do organického pojivového systému se pohybuje okolo 2 μm .“ Šlo by toto tvrzení specifikovat přesněji, popřípadě zdůvodnit blíže?

- Str. 103: jak by fázové složení pigmentů mohlo ovlivnit negativně aplikaci do organického pojiva?

Ke studentovi mám následující dotazy v rámci obhajoby disertační práce:

- 1) Jaké jsou možnosti dalšího pokračování v tzv. *Cool* pigmentech na bázi anorganických pigmentů perovskitového popřípadě jiného typu?
- 2) Lze odhadnout cenu některého ze syntetizovaných pigmentů? Samozřejmě, že zde bude hrát roli vyráběné množství.

3. Celkové zhodnocení předložené disertační práce

Předložená disertační práce přináší nové poznatky a mnoho nových, zajímavých a cenných výsledků v oblasti studia pigmentů perovskitového typu. O tom svědčí i přiložené publikace, ve kterých student publikoval prezentované výsledky z této oblasti. Podíl na nově získaných cenných výsledcích je tedy zřejmý.

Výsledky práce svým obsahem naplňují cíle disertační práce. Při řešení úkolů práce bylo použito odpovídajících metod zkoumání, dosažené výsledky mají dobrou vypovídací hodnotu a jsou použitelné pro další vývoj v oblasti anorganických pigmentů perovskitového typu. Výsledky získané při řešení této disertační práce mají význam pro odbornou a vědeckou sféru a i pro průmyslovou praxi. Vnější úprava a formální náležitosti práce jsou na požadované úrovni, práce je přehledná a dobře členěná, je napsaná dobrou češtinou s minimem pravopisných chyb.

4. Závěr

Předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě.

V Pardubicích, 5. 11. 2022

prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.