

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE**

**STŘÍBRNO-ZINEČNATÁ FOSFOREČNANOVÁ
SKLA S OBSAHEM OXIDŮ TĚŽKÝCH KOVŮ**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**AUTOR PRÁCE: Bc. Jan Chmelík
VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Petr Mošner, Dr**

2018

**UNIVERSITY OF PARDUBICE
FAKULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**SILVER-ZINC PHOSPHATE GLASSES WITH
HEAVY METAL OXIDE CONTENT**

THESIS

AUTHOR:

Bc. Jan Chmelík

SUPERVISOR:

prof. Ing. Petr Mošner, Dr

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Chmelík**
Osobní číslo: **C15542**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Stříbrno-zinečnatá fosforečnanová skla s obsahem oxidů těžkých kovů**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši prací zabývajících se studiem fosforečnanových skel s obsahem MoO_3 , WO_3 a TeO_2 .
2. Syntetizujte vzorky skel v systémech $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ a $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$.
3. Studujte strukturu a fyzikálně-chemické vlastnosti připravených skel.
4. Studujte termické chování připravených skel a strukturu krystalických fází vzniklých jejich temperací.
5. Interpretujte získané experimentálních výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Petr Mošner, Dr.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2018

Rád bych na tomto místě poděkoval prof. Ing. Petru Mošnerovi, Dr. za odborné vedení diplomové práce, za pomoc a trpělivost, se kterou mi věnoval.

Prof. Ing. Ladislavu Koudelkovi, DrSc. bych chtěl poděkovat za cenné rady při zpracování výsledků diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Petru Kalendovi, Ph.D. za pomoc, kterou mi poskytoval v průběhu diplomové práce.

V neposlední řadě také děkuji mojí rodině za velkou trpělivost, finanční a psychickou podporu a motivaci ve studiu.

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na tuto práci vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Bc. Jan CHMELÍK

SOUHRN

V této diplomové práci byly studovány tři řady skel se stejnými kationty a s konstantním množstvím oxidu fosforečného 40 mol %. Ve třech kompozičních řadách byly kationty zinečnaté a stříbrné nahrazovány oxidy těžkých kovů – oxidem wolframovým, oxidem molybdenovým a oxidem telluričitým. Složení studovaných skel bylo: $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (řada A), $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (řada B) a $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (řada C). Obsah oxidu těžkého kovu byl 0, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 mol %. Celkem bylo v uvedených třech systémech připraveno a studováno 19 homogenních skel.

U všech připravených skel byly stanoveny základní fyzikální vlastnosti (měrná hmotnost a molární objem) a jejich termické chování bylo studováno metodami DTA, dilatometrie a žárové mikroskopie. Skla s obsahem oxidu wolframového a oxidu molybdenového byla zbarvena modře, což je způsobeno přítomností iontů W^{5+} nebo Mo^{5+} ve sklech. Metodou elektronové spinové rezonance bylo zjištěno, že poměr $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{\text{tot}}$ roste s růstem obsahu MoO_3 až na 15%. Chemická odolnost wolframáto-fosfátových a molybdáto-fosfátových skel je vysoká. Rychlost rozpouštění skel je nejnižší u skel s vysokým obsahem WO_3 nebo MoO_3 (dosahující až $4.7 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$). Skla s oxidem telluričitým však podléhají hydrolyze.

Teplota skelné transformace roste se zvyšujícím se obsahem těžkých kovů ve všech třech řadách, nejvyšší nárůst T_g byl pozorován v kompoziční řadě s WO_3 z 239°C pro výchozí fosfátové sklo až na 775°C pro sklo o složení $60\text{WO}_3 \cdot 40\text{P}_2\text{O}_5$. Všechna studovaná skla byla termicky velmi stabilní a jen některá wolframáto-fosfátová skla se podařilo zakrystalovat po několikahodinových temperacích při teplotách nad 700°C .

MAS NMR spektra jader ^{31}P byla měřena jen u skel řady A $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ s konstantním obsahem 40 mol % P_2O_5 . Rozkladem těchto spekter bylo zjištěno vzájemné zastoupení jednotlivých fosfátových celků ve výchozím skle této řady, které činí 54 % celků Q^1 a 46% celků Q^2 . S růstem obsahu WO_3 počet celků Q^2 mírně klesá až na 33 % a počet celků Q^1 vzroste až na 67%.

Ramanova spektra studovaných skel potvrdila vestavování oktaedrických celků WO_6 a MoO_6 do strukturní sítě studovaných skel i depolymerizaci fosfátových řetězců při zvyšování obsahu WO_3 a MoO_3 ve sklech. U skel s vyšším obsahem WO_3 a MoO_3 dochází pak k tvorbě klastrů spojených vazbami W-O-W, resp. Mo-O-Mo. U tellurátových skel podle Ramanových spekter tellur vytváří výhradně strukturní celky TeO_4 .

SUMMARY

In the following thesis three compositional series of phosphate glasses with the silver and zinc cations and constant content of 40 mol % of phosphorus oxide were studied. In these glasses, the zinc and silver cations were replaced by heavy metal oxides – tungsten oxide, molybdenum oxide and tellurium oxide. The studied compositional series were: $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (series A), $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (series B) and $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (series C). Heavy metal content in each composition series was 0, 10, 20, 30, 40, 50, and 60 mol %. In total 19 homogeneous samples of phosphate glasses were prepared and studied.

Basic physical properties (density and molar volume) were determined for all glass samples and their thermal behavior was studied with DTA, dilatometry and hot stage microscopy. Glasses with higher content of WO_3 and MoO_3 were of blue color due to the presence of W^{5+} or Mo^{5+} ions. Ratio of $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{\text{tot}}$ was determined by electron spin resonance; this ratio was increasing up to 15% with the increasing MoO_3 content. Chemical durability of tungstate-phosphate and molybdate-phosphate glasses was high. The lowest dissolution rate was found for glasses with high WO_3 and MoO_3 content ($4.7 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$). Glasses containing tellurium oxide were hydrolyzed.

Glass transition temperature was increasing with an increase in the heavy metal oxide content in all three composition series. The highest increase of T_g by 536°C was found in the compositional series with WO_3 . All the studied glasses reveal high thermal stability, only a few of tungsten-phosphate glasses could be crystallized by annealing at temperatures above 700°C for several hours.

^{31}P MAS NMR spectra was measured in the series A $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ with 40 mol % P_2O_5 . From the obtained spectra, relative ratio of individual phosphate structural units was determined. In the base phosphate glass there was 54 % of Q^1 and 46 % of Q^2 units. With the increasing WO_3 content the ratio changes to 33 % Q^2 and 67 % Q^1 units.

Raman spectra of studied glasses confirmed the incorporation of octahedral WO_6 and MoO_6 units into the glass network and depolymerization of phosphate chains with increasing heavy metal oxide content. In glasses with a high WO_3 and MoO_3 content, the formation of clusters interconnected with W-O-W or Mo-O-Mo bonds. Raman spectra of tellurite glasses showed on the exclusive formation of TeO_4 structural units in the glass network.

OBSAH

1. ÚVOD	3
2. TEORETICKÁ ČÁST	4
2.1 Skelný stav.....	4
2.2 Druhy skel	6
2.3 Strukturní teorie tvorby skla.....	7
2.4 Fosfátová skla.....	10
2.5 Fosfátová skla dotovaná oxidem wolframovým.....	12
2.6 Fosfátová skla dotovaná oxidem molybdenovým	16
2.7 Fosfátová skla dotovaná oxidem telluričtým.....	22
2.8 Metody termické analýzy skel.....	28
2.8.1 Diferenční termická analýza.....	28
2.8.2 Dilatometrie.....	29
2.8.3 Vysokoteplotní mikroskopie.....	29
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1. Použité chemikálie.....	31
3.2. Příprava skel	31
3.3. Příprava vzorků skel pro analýzy	32
3.4. Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu skel	33
3.5 Stanovení chemické odolnosti skel.....	33
3.6 Studium termického chování skel	34
3.6.1 Dilatometrie.....	34
3.6.2 Diferenční termická analýza.....	35
3.6.3 Vysokoteplotní mikroskopie.....	35
3.7 Ramanova spektroskopie.....	35
3.8 MAS NMR spektroskopie jader ³¹ P	36
3.9 Rentgenová difrakční analýza	36
3.10 Elektronová spinová rezonance	36
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
4.1 Přehled a popis vzhledu skel	37
4.2 Vlastnosti a struktura skel řady (30-x/2)Ag ₂ O-(30-x/2)ZnO-40P ₂ O ₅ -xWO ₃ (A)	39
4.2.1 Měrná hmotnost a molární objem skel řady (30-x/2)Ag ₂ O-(30-x/2)ZnO-40P ₂ O ₅ -xWO ₃ (A).....	39
4.2.2. Diferenční termická analýza skel (30-x/2)Ag ₂ O-(30-x/2)ZnO-40P ₂ O ₅ -xWO ₃ (A) 40	

4.2.3. Žárová mikroskopie skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)	42
4.2.4 Dilatometrie skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)	43
4.2.5 Chemická odolnost skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).....	45
4.2.6 MAS NMR spektroskopie jader ^{31}P skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).....	46
4.2.7 Ramanova spektroskopie skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)	48
4.2.8 Krystalizace skla $5Ag_2O-5ZnO-40P_2O_5-50WO_3$ (A).....	49
4.3 Vlastnosti a struktura skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).....	51
4.3.1 Měrná hmotnost a molární objem skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).....	51
4.3.2 Diferenční termická analýza skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).....	52
4.3.3 Žárová mikroskopie skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).....	54
4.3.4 Dilatometrie skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).....	56
4.3.5 Chemická odolnost skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).....	57
4.3.6 Tvorba nižších oxidačních stavů atomů molybdenu ve sklech kompoziční řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B)	58
4.3.6 Ramanova spektra skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B)	59
4.3.7 Krystalizace skla $5Ag_2O-5ZnO-40P_2O_5-50MoO_3$ (B)	61
4.4 Charakterizace skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C)	62
4.4.1 Měrná hmotnost a molární objem skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).....	62
4.4.2 Diferenční termická analýza skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).....	63
4.4.3 Žárová mikroskopie skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).....	64
4.4.4 Dilatometrie skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).....	66
4.4.5 Chemická odolnost skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).....	67
4.4.6 Ramanova spektra skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C)	67
4.5 Srovnání vybraných vlastností skel	70
4.5.1 Měrná hmotnost a molární objem vzorků skel	70
4.5.2 Dilatometrie vzorků skel	71
4.5.3 Chemická odolnost vzorků skel.....	72
5. ZÁVĚR	73
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	76

1. ÚVOD

Skelné materiály jsou typické svou amorfní strukturou. Jedná se v podstatě o ztuhlý roztok, jehož hlavní složku tvoří sklotvorný oxid (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 aj.). Nejběžněji používaným sklotvorným oxidem je v současné době oxid křemičitý. Fosforečnanová skla se naopak pro své méně časté použití řadí mezi takzvaná skla netradiční a speciální.

Ve srovnání s běžnými silikátovými a borosilikátovými skly je na přípravu fosforečnanových skel zpravidla potřeba nižší teplota tavení, vykazují také nižší teplotu skelné transformace a teplotu měknutí. Oproti křemičitým sklům zpravidla propouští záření v UV oblasti spektra a jsou odolná vůči působení kyseliny fluorovodíkové.

Hlavní slabinou fosforečnanových skel je jejich nízká chemická stabilita, zejména pak v případě kdy obsah oxidu fosforečného převyšuje 50 mol %. U těchto se projevuje nepříznivé hygroskopické chování. Pro širší využití, například v oblasti optických skel, se do systému fosforečnanových skel přidávají různé další modifikující oxidy, které chemickou odolnost fosforečnanových skel zvyšují a pozitivně ovlivňují i jejich další vlastnosti.

Cílem této práce je studium vlivu záměny oxidu stříbrného a zinečnatého, zastoupených v úměrném poměru 1:1, za WO_3 , MoO_3 a TeO_2 , na strukturu, termické chování a fyzikálně-chemické vlastnosti fosforečnanových skel, vedoucí k optimalizaci vlastností a rozšíření jejich využitelnosti. V rámci práce byla připravena a studována skla ve třech kompozičních řadách:

- A. $(30-0,5x) \text{Ag}_2\text{O}-(30-0,5x) \text{ZnO}-40 \text{P}_2\text{O}_5-x \text{WO}_3$
- B. $(30-0,5y) \text{Ag}_2\text{O}-(30-0,5y) \text{ZnO}-40 \text{P}_2\text{O}_5-y \text{MoO}_3$
- C. $(30-0,5z) \text{Ag}_2\text{O}-(30-0,5z) \text{ZnO}-40 \text{P}_2\text{O}_5-z \text{TeO}_2$

Potenciální využití těchto skel spadá do zejména do oblasti nelineární optiky a fotoniky. Skla obsahující oxid molybdenový jsou studována také pro své zajímavé iontově-elektrické vlastnosti, což je předurčuje k využití i v oblasti elektroniky. Oxid stříbrný je typickým modifikátorem skelné struktury. Na sklotvorný oxid se ionty stříbrné váží zpravidla prostřednictvím iontových vazeb $\text{O}-\text{Ag}^+$ nebo se pohybují ze středu roztaveného skla směrem k jeho povrchu, kde se následně vytváří stříbrné kovové klastry. Stříbrná fosforečnanová skla jsou zpravidla výbornými iontovými vodiči, a proto se předpokládá, že u vybraných skel budou následně studovány rovněž jejich elektrické vlastnosti v rámci dlouhodobé spolupráce s chorvatskými kolegy z ústavu Ruđer Bošković v Záhřebu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Skelný stav

V běžném smyslu je za sklo pokládán anorganický produkt tavení, který byl ochlazen do pevné fáze bez krystalizace. Tavení je v běžném průmyslovém měřítku naprosto převažujícím způsobem výroby skla. Kromě tavení lze pro výrobu skla použít i jiné techniky, jako je například kondenzace par, převedení krystalů v amorfní formu mechanickou cestou nebo ozáření rychlými neutrony, dehydratací a slinováním gelů apod. [1].

Na rozdíl od krystalů postrádá struktura skla pravidelné uspořádání (translační souměrnost) na delší vzdálenosti, odpovídající několikanásobku rozměrů elementárních stavebních jednotek. Tento rozdíl lze demonstrovat na SiO_2 , který je znám ve stavu skelném i krystalickém. V obou případech tvoří základní strukturu tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$, v nichž vzdálenost křemíku a kyslíku je 0,16 nm, ve skle se ale podle rentgenografických studií objevují odchylky od pravidelného vzájemného uspořádání tetraedrů charakteristického pro krystal již ve vzdálenostech větších než asi 1 nm. Současně má vzdálenost atomů kyslíku a křemíku ve skelném oxidu určitý rozptyl [1].

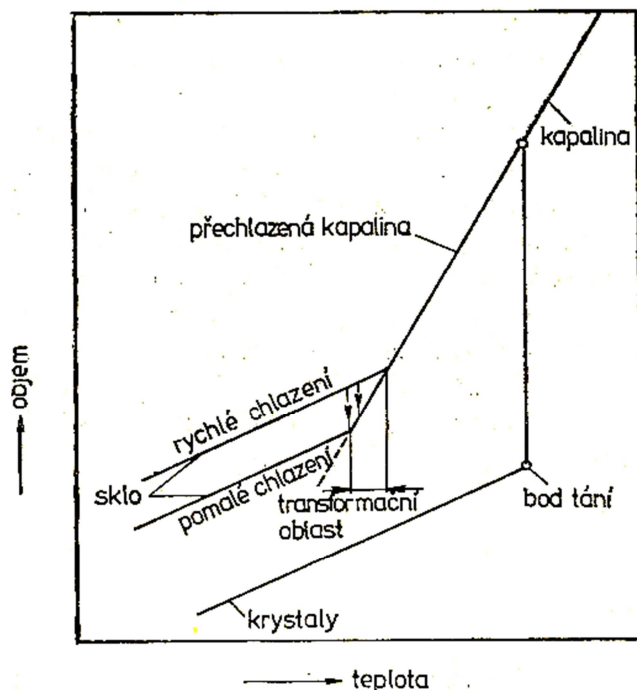
Existuje mnoho dalších anorganických i organických látek, ze kterých lze připravit sklo, pokud jejich taveninu ochlazujeme dostatečně rychle, aby se nestačila vytvořit pravidelná struktura krystalové mřížky. Z anorganických látek sem patří například:

1. prvky: S, Se, Te, P
2. oxidy: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 ,...
3. boritany a křemičitany: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,...
4. jiné sloučeniny: BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2 , KHSO_4 , sulfidy, selenidy a teluridy, některých prvků, směsi některých dusičnanů a uhličitánů.

Až na výjimky nejsou prakticky používána anorganická stechiometrickými sloučeninami, ale složitějšími systémy s variabilním poměrem složek, k nim přistupují i látky, které samy o sobě sklo netvoří. Takto lze získat rozmanitou paletu složení, obvykle uvnitř jednotlivých typů sloučenin. Mezi nejběžnější skla patří skla oxidová, z nich pak podle převažující složky skla křemičitá a borokřemičitá. Pro speciální účely se připravují skla fluoridová, fosforečná, chalkogenidová apod.

Kromě amorfní struktury mají organická i anorganická skla charakteristickou vlastnost, tzv. skelný přechod (glass transition). Tím se odlišují od přechlazené kapaliny.

Transformaci skla lze znázornit v grafu teplotní závislosti některé fyzikální vlastnosti, např. měrného objemu.



Obr. 1: Závislost měrného objemu na teplotě pro kapalinu, krystaly a sklo [1].

Vycházíme-li z kapalného stavu, u většiny běžných látek při teplotě tání nastává tuhnutí a krystalizace, kdy se současně skokem zmenšuje objem, a ten se pak dále mění s teplotou podle jiné závislosti, než ve stavu kapalném. Kapalina, která je schopna tvořit sklo, při teplotě tání neprodělává skokovou změnu. Pod touto teplotou se chová jako přechlazená kapalina a měrný objem klesá i nadále plynule, tento přechod se označuje jako metastabilní oblast. Teprve po dosažení viskozity řádově 10¹³ Pa·s, tedy po značném přechlazení, kdy látka přechází ze stavu tvárnivého do stavu mechanicky pevného, vzniká na teplotní závislosti zřetelný zlom. Do tohoto bodu lze danou látku pokládat za metastabilní přechlazenou kapalinu. Při nižších teplotách hovoříme o skle a skelném stavu, který není termodynamicky stálý. Přeměnu ze stavu přechlazené kapaliny do stavu skelného nazýváme transformací a příslušná teplota nese označení transformační.

Z obr. 1 je zřejmé, že teplota tohoto zlomu není konstantou, ale závisí na rychlosti ochlazování. Čím pomaleji je látka ochlazována, tím je tato teplota nižší a naopak. Proto hovoříme o transformačním intervalu, ve kterém ochlazovaná látka začíná jevit vlastnosti charakteristické pro pevný stav (pevnost, pružnost). Jestliže zvolíme uzančně určitou rychlost ochlazování, např. 10 °C·min⁻¹, můžeme hovořit o transformačním bodu označovaném v literatuře jako T_g (glass transition temperature).

Z obr. 1 dále plyne, že konečný měrný objem a s ním i další vlastnosti jsou závislé na rychlosti chladnutí, tedy na tepelné historii skla. Pokud znovu zahřejeme rychle ochlazené sklo na teplotu transformační oblasti, bude se jeho objem měnit ve směru naznačeném na obr. 1 šipkami, tj. ve směru ke stavu příslušející metastabilní kapalině. Tento děj je označen jako stabilizace skla. Jeho rychlost silně závisí na teplotě, resp. jí příslušející viskozitě. Uvádí se, že při viskozitě řádu 10^8 Pa·s proběhne stabilizace ve zlomcích sekundy, při 10^{12} až 10^{13} v minutách a při 10^{14} Pa·s je již zapotřebí řádově dnů. Transformační interval lze tedy ohraničit viskozitami 10^{12} až 10^{15} Pa·s, obě tyto hranice jsou závislé na době pozorování.

Stabilizace je vnějším projevem samovolných strukturních změn, kterými látka přechází ze stavu nerovnovážného do stavu metastabilního. Oblast teplot, ve které tyto změny probíhají měřitelnou rychlostí, nazýváme transformační interval. Transformační bod se projeví na teplotní závislosti sledované vlastnosti při té teplotě, kdy čas potřebný pro znatelnou změnu vlastností je souměřitelný s dobou prodlení skla při této teplotě.

Pro vyjádření stupně stabilizace zavedl Tool pojem fiktivní teplota (T_f). Tato teplota odpovídá situaci, kdy by vlastnosti daného skla byly shodné s vlastnostmi příslušejícími stavu metastabilnímu. Jinak řečeno, ve skle „zamrzne“ při chladnutí struktura, odpovídající určité vyšší teplotě. Zavedení pojmu fiktivní teploty je prakticky užitečné, ale je značným zjednodušením, protože jediný parametr nestačí k popisu stavu skla.

Skelný stav vzniká kontinuálním přechodem ze stavu kapalného. Tuto kontinuitu lze demonstrovat i na atomové struktuře skla, jak byla zjištěna rentgenovou diffrakcí a jinými metodami [1].

2.2 Druhy skel

Skla se rozdělují na základě několika kritérií. Základní dělení je podle jejich chemické povahy. Výrazně převyšují skla anorganická, méně častá jsou pak skla organická. Anorganická skla se dále podle složení dělí na skla oxidová a skla neoxidová.

Největší podíl průmyslově vyráběných skel tvoří oxidová skla křemičitá s obsahem více než 70 hm. % SiO_2 . Termín sklo se proto většinou spojuje se skly na bázi SiO_2 . z tohoto důvodu se tato skla označují jako skla tradiční.

Produkce neoxidových skel je mnohem nižší než skel oxidových, mají však některá zajímavá konstrukční využití. V kombinaci se skly oxidovými a polymerními materiály se neoxidová skla používají na výrobu optických vláken. Neoxidová skla se podle složení dělí:

- kovová (amorfní kovy)
- chalkogenidová (např. sulfidy a selenidy arsenité a germaničité)
- halogenidová (zejména skla fluoridová).

Schopnost tvořit skla mají jak jednotlivé látky, tak i jejich vícesložkové směsi. Sklon k tvorbě skla lze posoudit na základě disociační energie vazby příslušného oxidu, jeho koordinačního čísla, případně podle teploty tání. Podle těchto kritérií lze oxidy rozdělit do tří skupin:

- sklotvorné oxidy
- podmíněně (intermediární, přechodné) sklotvorné oxidy
- modifikující (modifikátory sklené struktury).

Tab. 1: Klasifikace vybraných oxidů z hlediska jejich úlohy při tvorbě skleného stavu:

Sklotvorné (síťotvorné) oxidy	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , ZrO ₂ ...
Přechodné oxidy (podmíněně sklotvorné)	TiO ₂ , ZnO, PbO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CdO...
Modifikující oxidy (modifikátory)	La ₂ O ₃ , MgO, Li ₂ O, PbO, ZnO, BaO, CaO, SrO, Na ₂ O, CdO, K ₂ O...

2.3 Strukturní teorie tvorby skla

Nejranější a nejjednodušší teorie tvorby skel byla založena na pozorování Goldschmidta, který zpozoroval, že skla s obecným vzorcem R_nO_m se tvoří nejsnadněji, pokud je iontový poloměr kationtu R v poměru k poloměru kyslíkového atomu v rozmezí 0,2 a 0,4. [2] Tento poměr vede k tendenci tvorby tetraedrické struktury, kde je kationt obklopen čtyřmi anionty kyslíku. Goldschmidt dále předpokládal, že pouze taveniny, které obsahují tetraedricky koordinované kationty, mohou vytvořit po ochlazení sklo. Jeho tvrzení bylo čistě empirické, bez snahy vysvětlit, proč by tetraedrické uspořádání mělo být preferováno při tvorbě skelné struktury.

O několik let později vydal Zachariasen práci, která rozšiřovala myšlenku Goldschmidta, pokoušel se v ní vysvětlit, proč určitá koordinační čísla mohou podporovat tvorbu skla. Ačkoliv tato práce byla určena pouze na vysvětlení tvorby skel, stala se základem pro nejvíce užívaný model skelné struktury a je pravděpodobně nejčastěji citovanou prací v literatuře anorganických skel [3]. Zachariasen si všiml, že krystaly křemičitanů, které snadno tvoří sklo, místo aby po ochlazení taveniny krystalizovaly do těsné struktury. Strukturní síť takových skel se skládá z tetraedrů propojených všemi

čtyřmi vrcholy, podobně jako v krystalech, ale strukturní sítě nejsou periodické a symetrické jako jsou v krystalech. Tato struktura se šíří ve všech směrech do prostoru tím způsobem, že materiálové vlastnosti a chování je ve všech směrech stejné, tj. vlastnosti skla jsou izotropické. Zachariassen z toho vyvozuje, že schopnost tvořit takovou síť tedy poskytuje nezbytný předpoklad pro tvorbu skel.

Po prokázání, že tvorba skelné sítě je nutná pro vznik skla Zachariassen uvažoval, která uspořádání struktury jsou schopna vytvořit takovou síť. Zpozoroval, že žádný atom kyslíku nesmí být navázaný na více než dva kationty sítě. Vyšší koordinační čísla pro atomy kyslíku zabraňují proměnlivému úhlu vazeb kyslík-kationt-kyslík, které jsou nutné ke vzniku neperiodické sítě. Zachariassen si dále všiml, že v době vzniku jeho práce byla známá pouze skla obsahující síťotvorné kationty buď s trojúhelníkovou (B_2O_3) nebo tetraedrickou (silikáty, GeO_2 , P_2O_5) koordinaci. Následně zobecnil pozorování tvrzením, že počet kyslíkových atomů obklopující síťotvorné kationty musí být malý, konkrétně 3 nebo 4. Zachariassen jasně uvádí, že tento požadavek je čistě empirický, založený na neznalosti skla, kde by byl síťotvorný kationt v jiné koordinaci než 3 nebo 4. Tvorba sítě, ve které jsou kationty co možná nejdále od sebe, vyžaduje dále, aby byly kyslíkové mnohostěny propojeny pouze vrcholovými atomy a nesdílely žádné hrany ani strany mnohostěnu. Aby bylo možné vytvořit trojrozměrnou síť, je nutné, aby alespoň tři vrcholové atomy každého kyslíkového mnohostěnu byly sdíleny.

Zachariassenovy myšlenky mohou být shrnuty v jeho tvrzení: sklo může vzniknout, pokud 1. materiál obsahuje velké množství kationtů, které jsou obklopeny kyslíkovými trojúhelníky nebo tetraedry; 2. tyto mnohostěny jsou provázány jenom ve svých vrcholech; 3. některé kyslíkové atomy jsou vázány pouze na dva takové kationty a netvoří další vazbu s jinými kationty. První bod reprezentuje potřebu pro dostatečný počet síťotvorných kationtů, aby se mohla vyvinout skelná struktura. Bod 2 říká, že síť je otevřená struktura. Jako třetí bod je vyjádřena potřeba pro existenci dostatečného počtu vazeb v síti mnohostěnu pro tvorbu kontinuální struktury. Je důležité si uvědomit že Zachariassen uvádí pouze podmínky, za kterých se sklo může tvořit. Uvádí také dále, že taveninu je nutno ochlazovat dle určitých podmínek, aby sklo vůbec mohlo vzniknout. Tím předpověděl pozdější teorie založené na kinetice sklotvorného procesu.

Několik dalších teorií tvorby skla je založeno na povaze vazeb v materiálu. Smekal navrhl, že skla se tvoří pouze z tavenin, které obsahují vazby, jež jsou charakterem na rozhraní čistě kovalentních a čistě iontových vazeb. Protože však čistě iontovým vazbám chybí jakákoliv směrová charakteristika, vysoce iontové materiály netvoří strukturu sítě.

Na druhou stranu, vysoce kovalentní vazby mají tendenci vynucovat tvoření přesně definovaných vazebných úhlů, čímž zamezují tvorbě neperiodického uspořádání. Sklotvorné sloučeniny se proto dělí na anorganické sloučeniny, jejichž vazby jsou částečně iontové a částečně kovalentní, a na organické nebo anorganické sloučeniny, které tvoří řetězovité struktury s kovalentními vazbami uvnitř řetězce a van der Waalsovými vazbami mezi řetězci.

Stanworth se pokusil kvantifikovat koncept smíšených vazeb pomocí modelu částečně iontového charakteru Paulinga. Rozdělil oxidy do třech skupin podle elektronegativity jejich kationtu. Protože aniont je všude stejný (kyslík), tento postup je efektivně stejný, jako rozdělení podle částečně iontového charakteru vazby aniont-kationt. Kationty, které tvoří vazby na kyslík s částečně iontovým charakterem blízkým 50 %, by se měly chovat jako síťotvorné oxidy (skupina I) a tvořit dobrá skla. Kationty vykazující o málo nižší elektronegativitu (skupina II), které tvoří s kyslíkem o něco iontovější vazby, nemohou tvořit skla samy o sobě, ale mohou částečně nahrazovat kationty z první skupiny. Tyto kationty leží svým chováním mezi kationty, které tvoří skelnou síť a těmi, které skla nikdy netvoří, označují se proto jako podmíněně sklotvorné oxidy. Kationty, které mají velice malou elektronegativitu (skupina III), a proto tvoří typicky iontové vazby s kyslíkem, nikdy nevystupují jako síťotvorné kationty. Tyto kationty pouze modifikují skelnou síť tvořenou sklotvornými oxidy, označují se jako modifikátory (Tab. 1).

Síla vazby byla také použita jako kritérium pro předpověď jak snadno se sklo tvoří. Sun tvrdil, že silné vazby při chlazení taveniny zabraňují reorganizaci systému do krystalické struktury a proto podněcují vznik skelné struktury. V tomto konkrétním případě byla síla vazby definována jako energie nutná k disociaci oxidu na jeho atomové komponenty v plynném stavu. Protože experimentální hodnoty pro tuto energii zahrnují podíl od všech vazeb kation-aniont, síla jednotlivých vazeb je určena dělením této celkové energie počtem vazeb kationt-aniont v koordinační jednotce, např. čtyřmi pro tetraedricky koordinovaný iont křemíku. Použití této metody poskytuje výsledky podobné Stanworthovým. Přestože tento model poskytuje výsledky, které odpovídají výsledkům empirického pozorování, nepřináší další poznatek k procesu tvorby skla.

Rawson roku 1967 navrhl, že Sun ignoroval závažnost teploty ve svém modelu. Navrhl, že při vysoké tavící teplotě je k dispozici mnohem více energie pro přerušování vazeb než při nízké teplotě tavení. Podle této úvahy materiál s velkou vazebnou silou a nízkou teplotou tání bude mnohem lepší pro tvorbu skla, než materiál se srovnatelnou vazebnou silou ale vyšší teplotou tání. Aplikace tohoto modelu na jednotlivé oxidy

kationtů nepřinesla příliš mnoho nových informací při srovnání s modelem Suna, ale předpověděla extrémně dobrou sklotvornost oxidu boritého. Rozšířením na binární a ternární systémy se dosáhlo předpovědi, že sklon ke sklotvornosti je zvýšen při složení skel blízkým eutektickému bodu v binárních a ternárních systémech. Tento jev je často pozorován a označuje se jako vliv teploty liquidu (liquidus temperature effect). Binární systém $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ a jeho sklotvornost v oblasti blízké eutektickému bodu se často demonstruje jako příklad tohoto jevu [2].

2.4 Fosfátová skla

Oxid fosforečný patří mezi nejznámější sklotvorné oxidy, stejně jako oxid křemičitý, či oxid boritý. Fosfátová, borátová a silikátová skla mají ovšem poměrně rozdílné vlastnosti, které jsou odvozeny z chemických vlastností samotných oxidů. Čistý P_2O_5 je na vlhkém vzduchu extrémně nestabilní, chemickou stabilitu fosfátových skel však lze zlepšit přidávkou kovových oxidů. Fosfátová skla na druhou stranu vykazují

První ucelená studie pojednávající o fosfátových sklech byla sepsána Van Wazerem v roce 1951 [4] a z hlediska struktury dále rozvíjena Westmanem v roce 1960 [5]. Základní příčina odlišných vlastností fosfátových a silikátových skel je rozdílná elektronová konfigurace fosforu a křemíku. Fosfor má o jeden valenční elektron více. Tento elektron je delokalizovaný na vazbách P-O a má za následek zkrácení těchto vazeb. Pro znázornění této struktury fosfátových skel se zkrácení vazeb v tetraedrech PO_4 často vyjadřuje jako delokalizovaná π vazba (P=O). Naproti tomu ve vazbách Si-O u tetraedrů SiO_4 vzhledem k menšímu počtu valenčních elektronů žádné dvojně vazby (zkrácení vazeb) pozorovány nebyly.

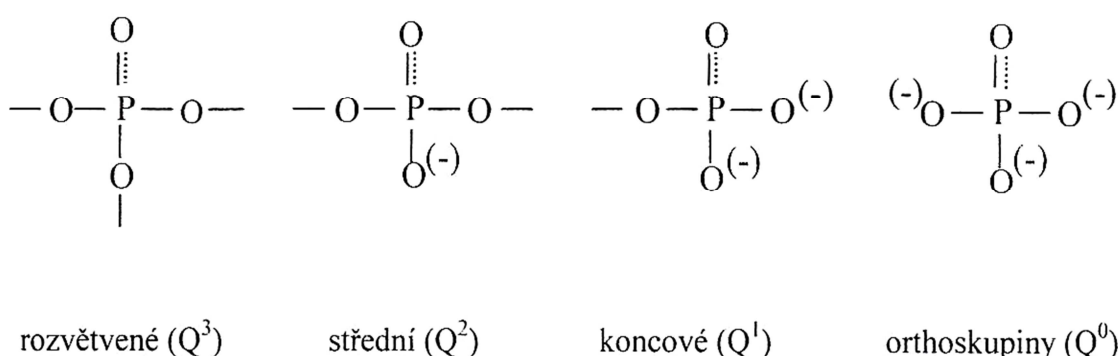
Mřížka fosforečnanových skel může být tvořena čtyřmi základními typy strukturních jednotek (obr. 2): rozvětvené (obvykle jsou označovány Q^3), střední (Q^2), koncové (Q^1) a orthoskupiny (Q^0). V těchto jednotkách jsou tři odlišné typy kyslíku: můstkový kyslík (vazba P-O-P), nemůstkový kyslík (P-O-) a kyslík s „dvojnou“ vazbou (P=O). Podle můstkových atomů kyslíku jsou tyto celky označeny Q^x , kde x je počet můstkových atomů kyslíku. Strukturní celek Q^3 má 3 můstkové atomy kyslíku a jeho přítomnost ve sklech vede k maximálně zesíťované struktuře, Q^2 je strukturní celek v nerozvětveném řetězci (dva můstkové atomy kyslíku) a Q^0 je orthofosfátový anion bez můstkových atomů (obr. 2).

S rostoucím přídatkem modifikujících oxidů do fosfátových skel, se zpravidla strukturní celky mění v pořadí $\text{Q}^3 \rightarrow \text{Q}^2 \rightarrow \text{Q}^1 \rightarrow \text{Q}^0$. Je-li tedy např. přidáván jednomocný

oxid typu M_2O k oxidu fosforečnému P_2O_5 ve sklech typu $xM_2O-(1-x)P_2O_5$, mění se strukturní celky z typu Q^3 postupně na typ Q^2 , pak na Q^1 a nakonec až na Q^0 . Samotný skelný oxid fosforečný obsahuje pouze strukturní celky typu Q^3 [6].

Z hlediska poměru $xM_2O:(1-x)P_2O_5$ lze klasifikovat fosfáty do čtyř skupin:

- Ultrafosfáty mající $x = 0 - 0,5$ (50 – 100% P_2O_5), které obsahují statisticky zastoupené strukturní celky Q^3 a Q^2 .
- Metafosfáty ($x = 0,5$) jenž obsahují strukturní celky pouze typu Q^2 .
- Polyfosfáty mající $x > 0,5$, které obsahují strukturní Q^2 celky a Q^1 .
- Orthofosfáty mající $x = 0,75$ s poměrem $xM_2O:(1-x)P_2O_5 = 3:1$, které obsahují strukturní celky Q^0 [6].



Obr. 2: Základní strukturní jednotky tvořící mřížku fosforečnanových skel.

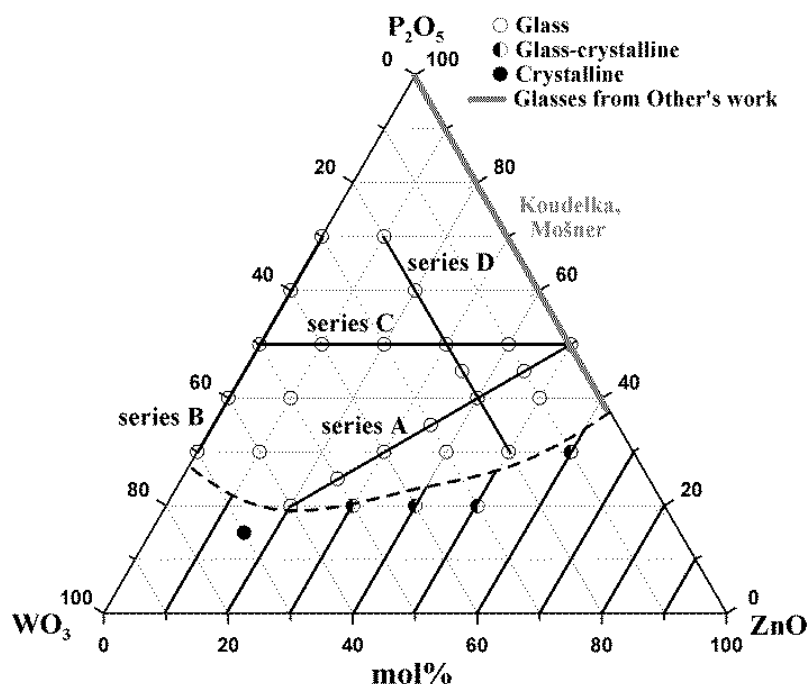
V praxi nachází fosfátová skla uplatnění v mnoha odvětvích. Často se používají v různých laserových aplikacích, protože se vyznačují velkou šířkou zakázaného pásu, vysokou propustností v UV oblasti spektra a nízkou hodnotou indexu lomu (1,4-1,6). Pro optimalizaci jejich použití v oblasti laserových aplikací se fosfátová skla dále dotují např. ionty vzácných zemin, oxidem hlinitým aj. Fosfátová skla se dále používají pro ukládání radioaktivního odpadu. V této oblasti našla uplatnění především skla obsahující Fe_2O_3 (až 40 %). Tato skla dokáží pojmout velké množství štěpných produktů, vykazují velkou chemickou stálost a menší teplotu tavení než skla křemičitá. V poslední době se také zkoumá použití fosfátových skel pro biomedicínské aplikace. V této oblasti se používají skla křemičito-fosfátová. Z těchto skel se vyrábí např. kostní implantáty, skelná vlákna ve formě vaty na povrchová zranění, aj. Tato skla umožňují uvolňování iontů, které podporují hojení do těla pacienta v kontrolovaném množství v daném časovém intervalu.

2.5 Fosfátová skla dotovaná oxidem wolframovým

Nejčastěji studovanými ternárními systémy fosfátových skel s oxidem wolframovým jsou skla s oxidy alkalických kovů. Skla systému $K_2O-P_2O_5-WO_3$ byla studována v práci [7], Lithná skla systému $Li_2O-P_2O_5-WO_3$ studoval spolu s obdobnými skly s oxidem molybdenovým Chowdari aj. [8] pro jejich potenciální aplikaci jako pevných elektrolytů v bateriích.

Skla z ternárního systému $Na_2O-P_2O_5-WO_3$ byla studována v práci Arauja aj. [9] v kompoziční řadě $(1-x)NaPO_3-xWO_3$. Skla byla připravována prudkým chlazením v mosazné formě chlazené na $60^\circ C$, čímž byla získána skla s obsahem 0-80 mol% WO_3 . Teplota skelné transformace se s obsahem WO_3 ve sklech výrazně zvyšuje.

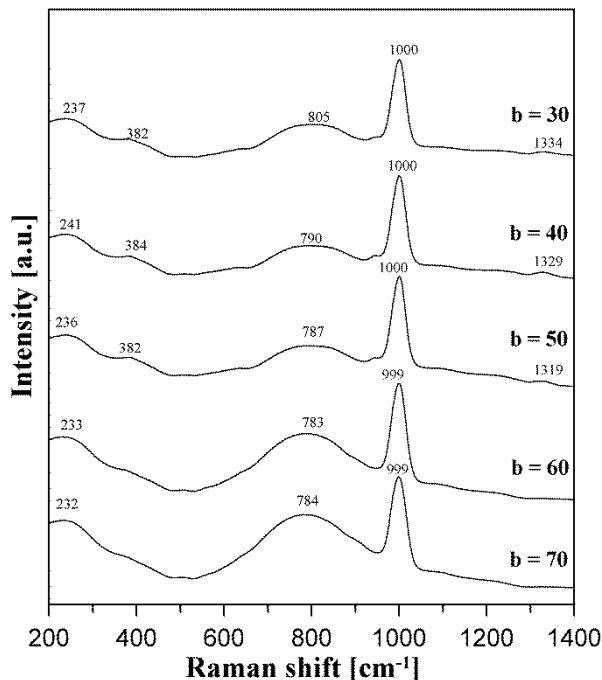
Skla ternárního systému $ZnO-WO_3-P_2O_5$ byla studována v práci [10]. V tomto ternárním systému byla připravena a studována skla s obsahem 0-60 mol% WO_3 . V této práci byla studována skla ve čtyřech kompozičních řadách různého složení, jednou z těchto řad byla řada $bWO_3-(100-b)P_2O_5$ s obsahem $b = 30-70$ mol% WO_3 . Ternární diagram studovaného systému je uveden na obr. 3.



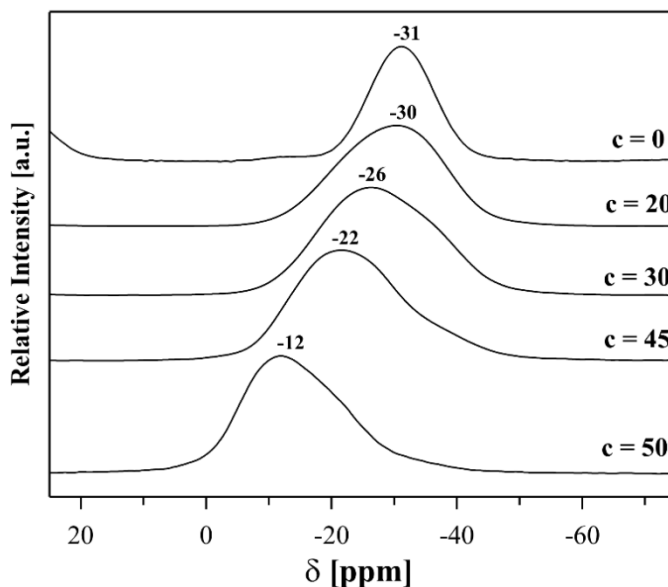
Obr. 3: Oblast sklotvornosti v ternárním systému $ZnO-WO_3-P_2O_5$. [10]

U této řady skel se bohužel nepodařilo změřit NMR spektra pro jejich horší stálost, takže byla získána pouze Ramanova spektra uvedená na obr. 4. Nicméně MAS NMR spektra byla autory práce [10] získána pro kompoziční řadu skel $(50-c)ZnO-cWO_3-50P_2O_5$. Tato spektra, uvedená na obr. 3. ukazují na postupnou transformaci strukturních celků Q^2

na celky Q^1 při náhradě oxidu zinečnatého oxidem wolframovým, o čemž svědčí posuv maxima rezonančního signálu z hodnoty -31 ppm pro skelný metafosforečnan zinečnatý $Zn(PO_3)_2$ až na -17 ppm pro sklo o složení $50WO_3 \cdot 50P_2O_5$.

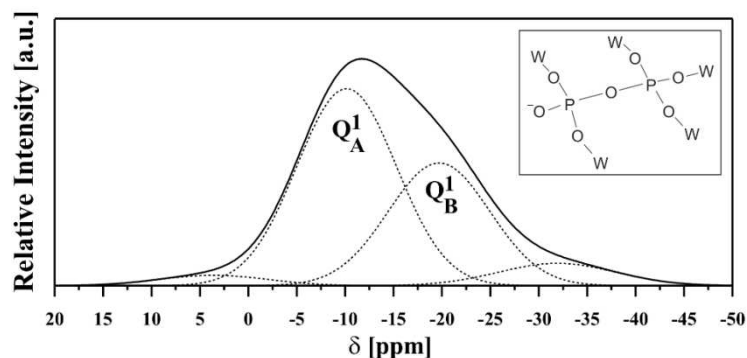


Obr. 4: Ramanova spektra skel řady $bWO_3-(100-z)P_2O_5$. [10]



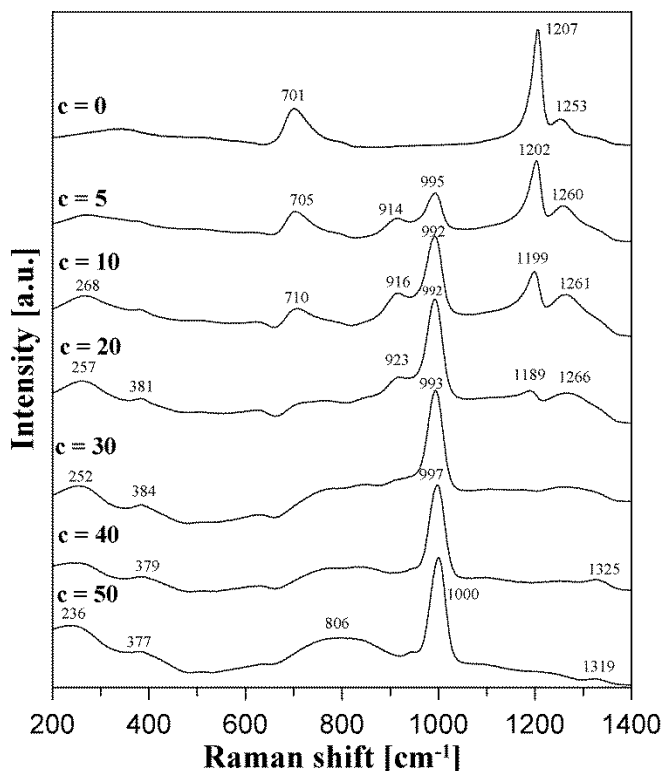
Obr. 5: MAS NMR spektra jader ^{31}P ve sklech řady $(50-c)ZnO-cWO_3-50P_2O_5$ [10].

Získané spektrum pro sklo $50WO_3 \cdot 50P_2O_5$ bylo možné rozložit na dva překrývající se signály, které autoři práce [10] přiřazují difosfátovým celkům typu Q^1 s různou koordinací fosforu atomy wolframu, jak je znázorněno na obr. 6.



Obr. 6: Rozklad MAS NMR spekter jader ^{31}P skla $50\text{WO}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ a schematický diagram koordinace difosfátové skupiny atomy wolframu [10].

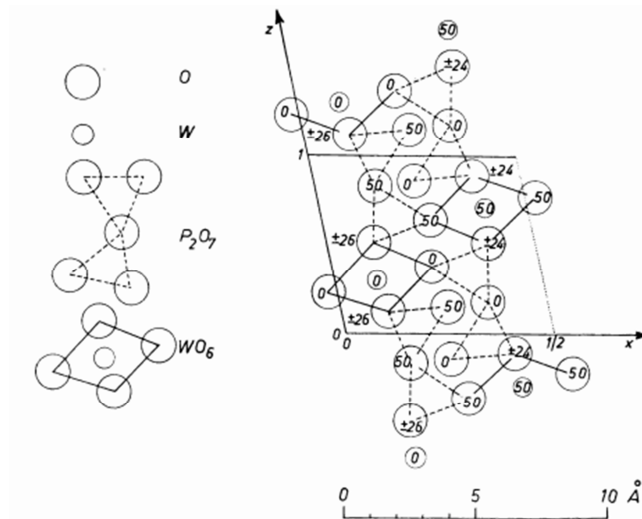
Ramanova spektra skel řady $(50\text{-}c)\text{ZnO-cWO}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedena na obr. 7. Jak je patrné z obrázku, Ramanova spektra těchto skel už při obsahu 5 mol% WO_3 mají dva charakteristické vibrační pásy wolframátových strukturních celků 914 a 995 cm^{-1} . S růstem obsahu WO_3 ve sklech vymizí na Ramanových spektrech vibrační pásy fosfátových strukturních celků a dominantní pás 995 cm^{-1} , připisovaný vibračním vazeb W-O- a W=O [11] v oktaedrických celcích WO_6 . Široký pás v oblasti $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ je připisován přítomnosti vazeb W-O- v těchto sklech.



Obr. 7: Ramanova spektra skel řady $(50\text{-}c)\text{ZnO-cWO}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ [10]

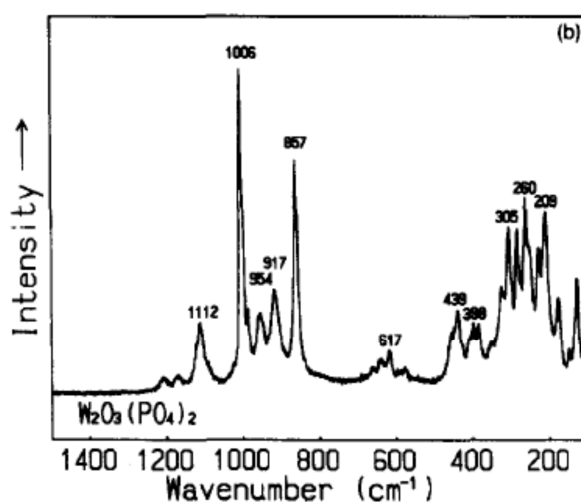
V systému $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ při složení $50\text{WO}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ byla v literatuře popsána i existence krystalické sloučeniny WOP_2O_7 [12,13]. Její strukturu popsal Kierkegaard [13], který

uvádí, že je tvořena vrstvami WOP_2O_7 , v nichž jsou propojeny oktaedry WO_6 s disfosfátovými skupinami P_2O_7 , přičemž každý atom wolframu je v kontaktu s pěti celky P_2O_7 a každá skupina P_2O_7 je v kontaktu s pěti atomy wolframu. Struktura této vrstvy je ukázána na obr. 8. Způsob vazby odpovídá tedy vloženému schématu v obr. 6.



Obr. 8: Struktura vrstvy WOP_2O_7 . [13]

Další krystalickou sloučeninou v systému $WO_3-P_2O_5$ je sloučenina se vzorcem $W_2O_3(PO_4)_2$, která odpovídá poměru $2WO_3.P_2O_5$ s obsahem 66.6 mol % WO_3 . Strukturu této sloučeniny řešil Kierkegaard [14]. Uvedená sloučenina je podle této práce tvořena oktaedry WO_6 a tetraedry PO_4 , přičemž každý oktaedr WO_6 je spojen se čtyřmi celky PO_4 a každý tetraedr PO_4 je spojen se čtyřmi oktaedry WO_6 .



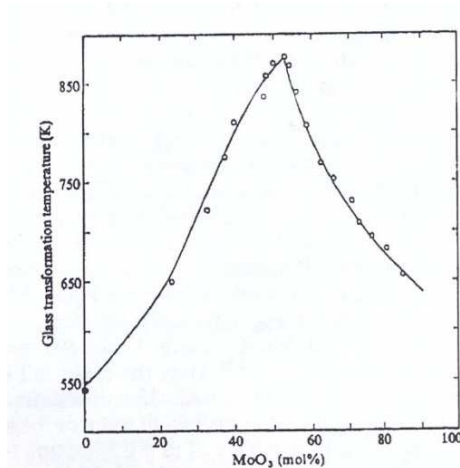
Obr. 9. Ramanovo spektrum krystalické sloučeniny $W_2O_3(PO_4)_2$. [11]

Autoři práce [11] studovali též Ramanova spektra různých sloučenin wolframu, mezi nimi též krystalické sloučeniny $W_2O_3(PO_4)_2$, jejíž spektrum je uvedeno na obr. 9. Vibrační

pás 1006 cm^{-1} ve spektru $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ byl přiřazen vibraci vazby $\text{W}=\text{O}$. Pásky mezi $625\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ byly přiřazeny valenčním vibračním vazeb W-O-W , pás 857 cm^{-1} ve spektru $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$, pak přiřadili valenční vibraci vazby W-O ve vzájemně propojených oktaedrech WO_6 .

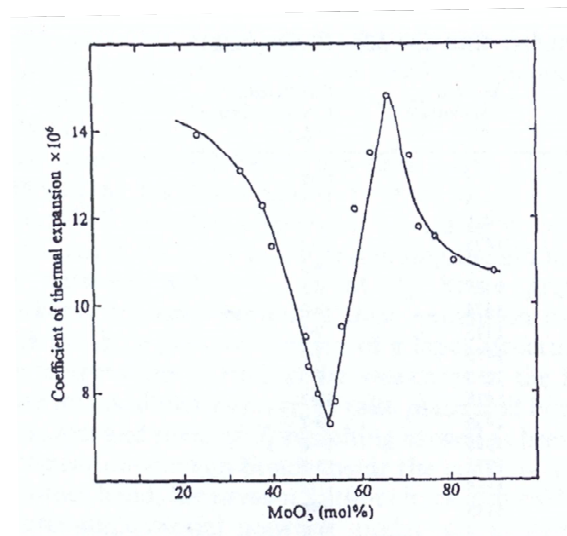
2.6 Fosfátová skla dotovaná oxidem molybdenovým

Oxid molybdenový nepatří mezi sklotvorné oxidy, nicméně s jinými sklotvornými oxidy, jako je např. oxid fosforečný dokáže tvořit relativně velké množství skel. Oxid molybdenový patří mezi kyselé oxidy, které se vyznačují rozpustností v roztocích alkalických hydroxidů za vzniku molybdenanů s aniontem MoO_4^{2-} . Oxid molybdenový taje při teplotě 795°C a jeho struktura se sestává z deformovaných oktaedrů MoO_6 [15].

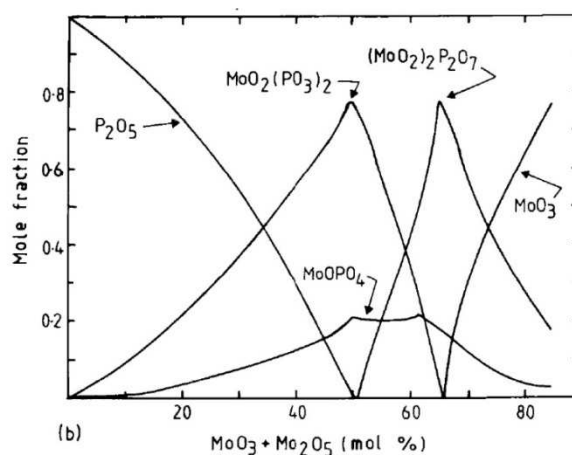


Obr. 10: Kompoziční závislost teploty skelné transformace na obsahu MoO_3 ve sklech řady $x(\text{MoO}_3)-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$ [16].

Tvorbu skel v systému $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ studovali Bridge a Patel [16,17]. Tito autoři připravili skla o složení $x(\text{MoO}_3)-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$ v koncentračním rozsahu 0-85 mol%. Na obr. 10. je uvedena kompoziční závislost teploty skelné transformace, T_g , která dosahuje maxima 877°C při obsahu 53 mol% MoO_3 [16]. Na obr. 11. je pak uvedena kompoziční závislost koeficientu teplotní roztažnosti, α , která naopak vykazuje minimum při 53 mol% MoO_3 [16]. V systému $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ existuje také několik krystalických sloučenin: $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$, MoOPO_4 a $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [17,12]. Jejich zastoupení v systému $x(\text{MoO}_3)-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$ je ukázáno na obr. 12.

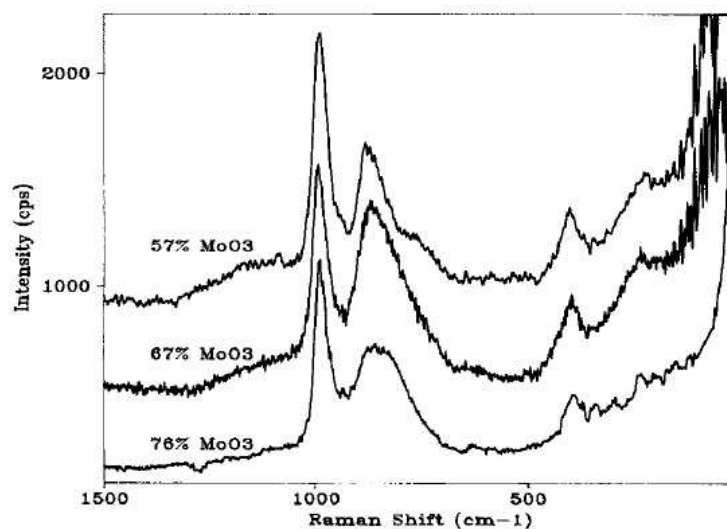


Obr. 11: Kompoziční závislost koeficientu teplotní roztažnosti ve sklech řady $x(\text{MoO}_3)-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$. [16]

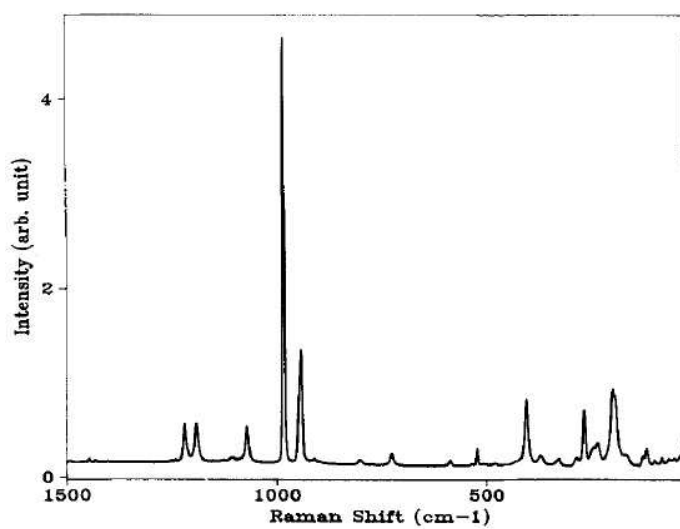


Obr. 12: Kompoziční závislost zastoupení jednotlivých krystalických fází v systému $x(\text{MoO}_3)-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$.

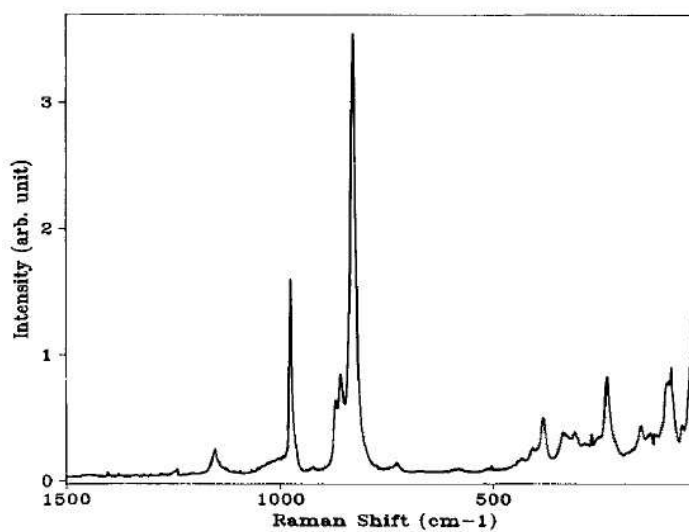
Ramanova spektra skel systému $x(\text{MoO}_3)-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)$ studovali Morgan a Magruder [18]. Na obr. 13. jsou ukázána Ramanova spektra skel s obsahem 57-76 mol% MoO_3 . Jak je patrné z tohoto obrázku tato spektra jsou charakterizována v oblasti vyšších vlnočtů intenzivním úzkým pásem 980-990 cm^{-1} a širokým pásem $\sim 858 \text{ cm}^{-1}$. Tito autoři popisují vývoj polohy a charakteru vibračních pásem se změnou obsahu MoO_3 , uvádějí však, že přiřazení těchto pásem jednotlivým vibracím, je obtížné. Morgan a Magruder také získali Ramanova spektra krystalických sloučenin $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$, a $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Tato spektra jsou uvedena na obr. 14. a 15.



Obr. 13: Ramanova spektra skel s obsahem 57-76 mol% MoO₃ [18]

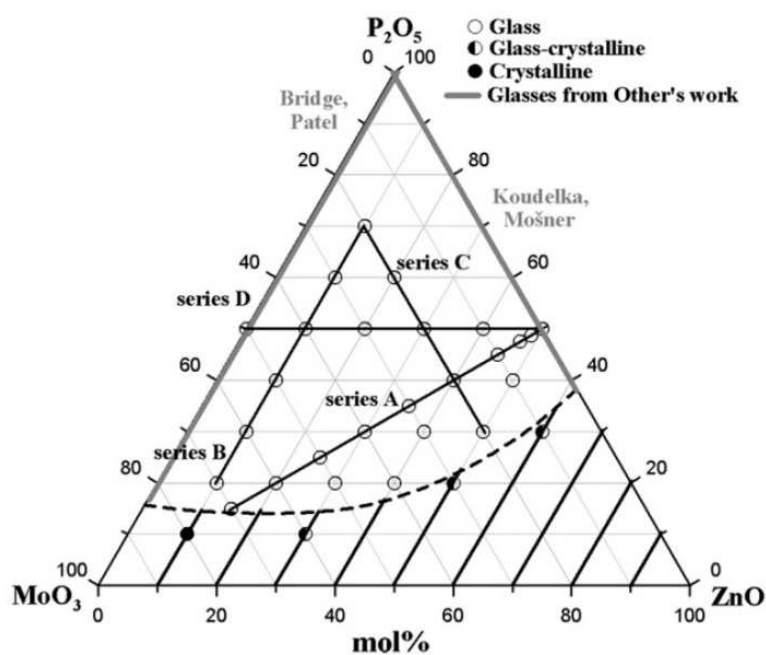


Obr. 14: Ramanova spektra krystalické sloučeniny MoO₂(PO₃)₂ [18]



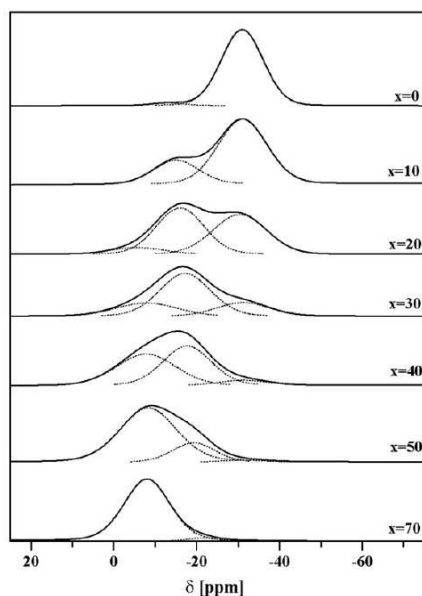
Obr. 15: Ramanova spektra krystalické sloučeniny (MoO₂)₂P₂O₇ [18]

Chowdari aj. [19] studovali v roce 1987 skla ternárního systému $\text{Ag}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ vyznačující se iontovou vodivostí. Autoři připravili celou řadu skel s obsahem 30-60 mol% Ag_2O a 70 mol% MoO_3 a kromě elektrické vodivosti těchto skel měřili i teplotu skelné transformace a Ramanova spektra. Bohužel kvalita obrázků těchto spekter publikovaných v roce 1988 v časopise *Journal of Non-Crystalline Solids* je velmi špatná a rovněž tak popisy těchto spekter a proto nejsou v této rešerši uvedena. Chowdari aj. [19] předpokládají, že molybden v těchto sklech v tetraedrické koordinaci MoO_4 a v těchto intencích přistupuje i k výkladu získaných Ramanových spekter.



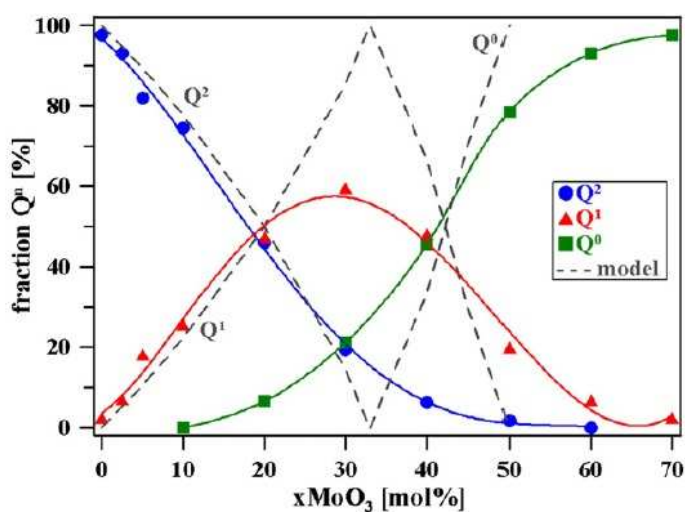
Obr. 16: Ternární diagram systému $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ s vyznačenou oblastí sklotvornosti a složením studovaných skel. [20]

Skla ternárního systému $\text{ZnO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ byla studována v práci [20]. V tomto ternárním systému byla připravena a studována skla s obsahem 0-70 mol% MoO_3 . V této práci byla studována skla ve čtyřech kompozičních řadách různého složení, ale vždy s konstantním obsahem některého oxidu. Ternární diagram studovaného systému je uveden na obr. 16. Informace o struktuře studovaných skel byly v první řadě získány z naměřených MAS NMR spekter jader ^{31}P .



Obr. 17: MAS NMR spektra jader ^{31}P kompoziční řady $(100-x)[50\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$

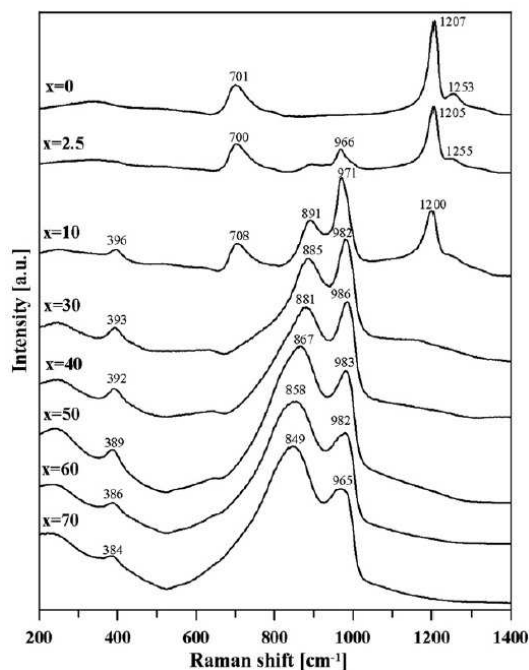
Na obr. 17 jsou ukázána tato spektra pro kompoziční řadu $(100-x)[50\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$. Tato spektra byla rozložena na jednotlivé signály charakteristické pro různé typy fosfátových strukturních celků Q^n , čímž bylo získáno relativní zastoupení jednotlivých strukturních celků v těchto sklech, které je ukázáno na obr. 18.



Obr. 18: Kompoziční závislost relativního zastoupení fosfátových strukturních celků Q^n ve sklech kompoziční řady $(100-x)[50\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.

Jak je patrné z tohoto obrázku při zvyšování obsahu MoO_3 ve sklech kompoziční řady $(100-x)[50\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ dochází k poklesu počtu strukturních celků typu Q^2 a současně k nárůstu počtu celků typu Q^1 . Tuto změnu lze přičíst vestavování molybdátových strukturních celků do výchozí fosfátové struktury tvořené metafosfátovými řetězci. Koncentrace fosfátových celků typu Q^1 dosahuje maxima při obsahu 30 mol%

MoO₃ a při dalším růstu obsahu MoO₃ jsou tyto celky nahrazovány izolovanými fosfátovými celky typu Q⁰. Jak je patrné z obr. 18, experimentálně zjištěná kompoziční závislost zastoupení jednotlivých strukturních celků ve sklech této řady u skel s vyšším obsahem MoO₃ se poněkud liší od teoretické předpovědi zastoupení jednotlivých strukturních celků dle práce [21], znázorněné čárkovanou čarou na tomto obrázku. Tento rozdíl je zdůvodňován tím, že dochází ke tvorbě klastrů pravděpodobně tvořených oktaedry MoO₆ jak bylo rovněž zjištěno u skel systému PbO-MoO₃-P₂O₅ [22].

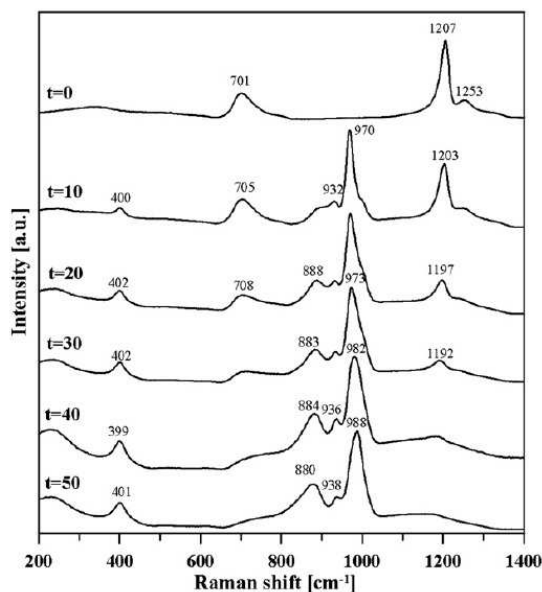


Obr. 19: Ramanova spektra skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{ZnO}-0,5\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.

Ramanova spektra skel této řady jsou pak ukázána na obr. 19. Výchozí spektrum skelného metafosforečnanu zinečnatého Zn(PO₃)₂ obsahuje dominantní vibrační pás 1207 cm⁻¹, připisovaný symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku v metafosfátových strukturních celcích Q² [23] a středně intenzivní pás 701 cm⁻¹ připisovaný symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P [23]. Při přidavku 10 mol% MoO₃ se v Ramanových spektrech objevuje dvojice intenzivních vibračních pásů 971 a 891 cm⁻¹, přiřazovaná vibracím molybdátových strukturních celků ve strukturní síti studovaných skel [20]. Efektivita Ramanova rozptylu těmito celky je daleko vyšší, než celky fosfátovými, takže u skla s více než 30 mol% MoO₃ už nelze z Ramanových spekter získat nějaké informace o fosfátových strukturních celcích. Dominující vibrační pásy molybdátových strukturních celků mění také s růstem obsahu MoO₃ svůj tvar a intenzitu. Pás 891 cm⁻¹ se posouvá k nižším hodnotám vlnočtů a nabývá na intenzitě, takže ve skle se 70 mol% MoO₃ je dominantním a jeho maximum má hodnotu

849 cm^{-1} . Tento pás bývá přiřazován vibračním vazeb Mo-O-Mo vznikajícím vzájemným propojováním molybdatových celků [21].

Ramanova spektra skel s konstantním obsahem 50 mol% P_2O_5 jsou pak ukázána na obr. 20. Při záměně oxidu zinečnatého oxidem molybdenovým mají vibrační pásy poněkud jiný charakter. Dominantní vibrační pás molybdatových celků 970 cm^{-1} se s růstem obsahu MoO_3 mírně posouvá k vyšším hodnotám vlnočtů a u skla $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{MoO}_3$ má hodnotu 988 cm^{-1} . Na jeho straně směrem k nízkým hodnotám vlnočtů jsou dva menší pásy 880 a 938 cm^{-1} . Autoři práce [20] z toho vyvozují, že ve sklech této řady nedochází k tak výrazné tvorbě klastrů jako u řady $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-MoO}_3$

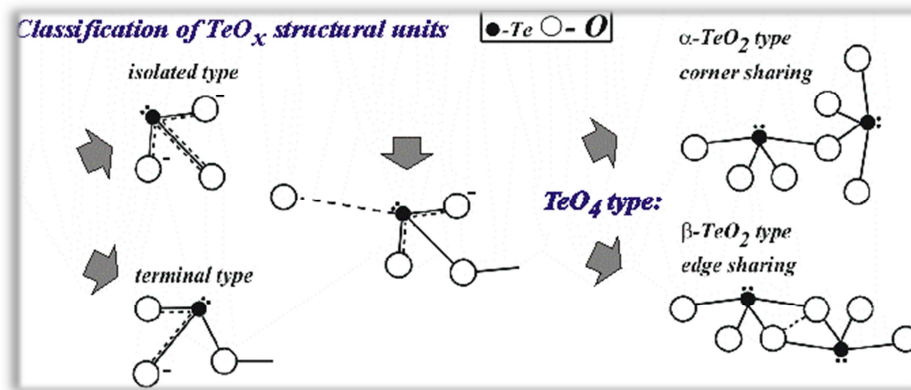


Obr. 20. Ramanova spektra skel kompoziční řady $(50-t)\text{ZnO}-t\text{MoO}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$.

2.7 Fosfátová skla dotovaná oxidem telluričitým

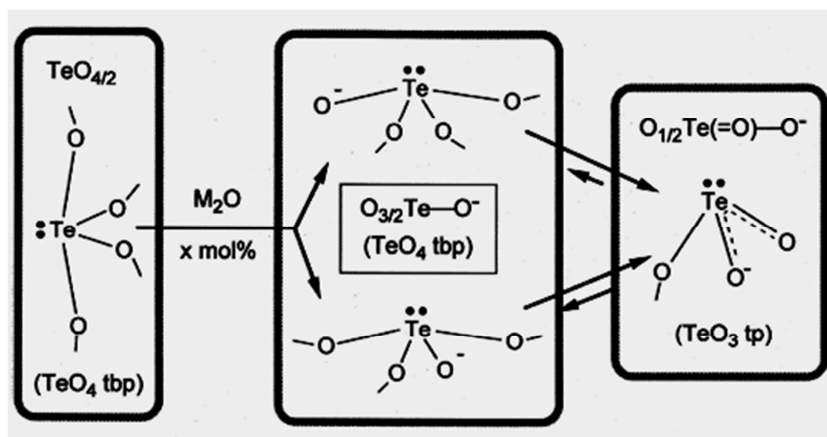
Telluričitanová skla byla studována již od padesátých let, kdy J. E. Stanworth v časopisu Nature publikoval článek o sklech na bázi TeO_2 [24]. Od té doby byla studiu struktury a vlastností telluričitanových skel byla věnována celá řada prací. V této části rešerše bude věnována pozornost studiu struktury těchto skel zejména metodou Ramanovy spektroskopie.

V práci S. Sakidy aj. [25] věnované telluričitanovým sklům alkalických kovů autoři ukazují strukturní uspořádání v základních strukturních celcích vytvářených tellurem v těchto sklech (obr. 21). První typ je trigonálně-pyramidální celek TeO_3 , který může být jako izolovaný, nebo terminální. Dalším typem je pak strukturní celek TeO_{3+1} a třetím typem strukturního celku je typ TeO_4 , který může být vázán vrcholem, nebo hranou.

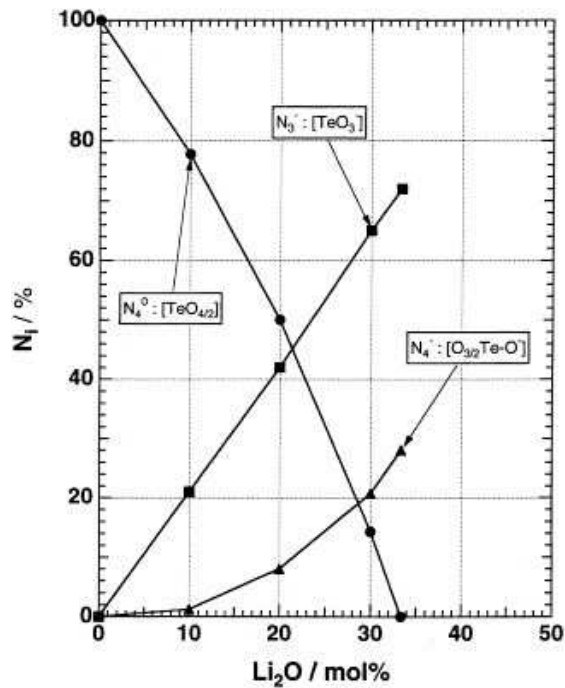


Obr. 21: Klasifikace strukturních celků vytvářených ve sklech atomem telluru [25].

Při tvorbě skel v systémech M_2O-TeO_2 (kde $M = Li, Na, K, Rb, Cs$) dochází s přidavky oxidů alkalických kovů k transformaci telluričtanových strukturních celků ve směru znázorněném na obr. 22. Podle tohoto modelu strukturní celky (tbp) sdílející navzájem vrcholy (obr. 21), přítomné v oxidu telluričtém, se s přidavky TeO_2 transformují postupně až na celky TeO_3 [25]. Zastoupení celků TeO_3 roste téměř lineárně s růstem obsahu alkalického oxidu (obr. 3), zatímco zastoupení celků TeO_4 téměř lineárně klesá (obr. 23). Zastoupení celků TeO_4 s nemůstkovým atomem kyslíku ($O_{3/2}Te-O-$) rovněž roste s růstem obsahu TeO_2 (obr. 23).

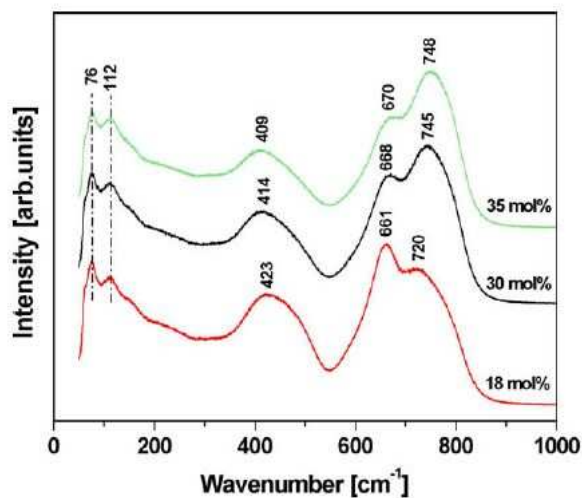


Obr. 22. Model znázorňující transformace telluričtanových strukturních celků ve sklech M_2O-TeO_2 [25].



Obr. 23: Kompoziční závislost zastoupení jednotlivých strukturních celků telluru ve sklech systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ [25].

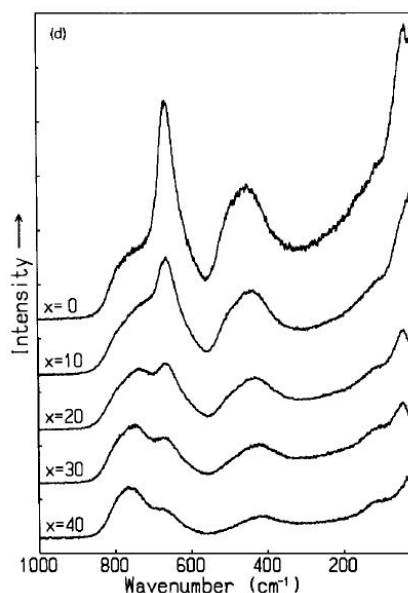
V systému $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ studovali tvorbu skel Konishi aj. [26]. Tito autoři studovali změnu barvy skel při změně teploty tavení 900, 1000 a 1100°C. Získali tak řadu skel se zbarvením od bezbarvé přes žlutou, vínově červenou až po hnědou. Autoři zjistili, že načervenalé zbarvení vzniká v důsledku tvorby koloidní suspenze nanometrových částic elementárního telluru.



Obr. 24: Ramanova spektra skel systému $y\text{ZnO}-(100-y)\text{TeO}_2$. [27]

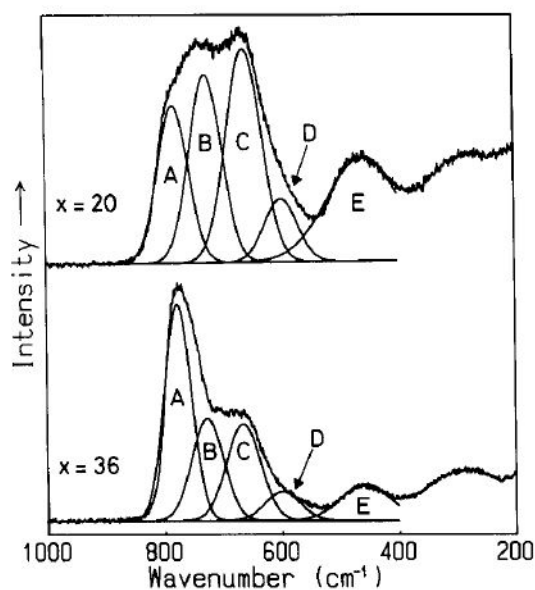
Skla v systému $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ připravili a studovali Kaur aj. [27], kteří v systému $y\text{ZnO}-(100-y)\text{TeO}_2$ připravili skla s obsahem 18-35 mol% ZnO. Ramanova spektra tří skel tohoto systému jsou ukázána na obr. 24. Pás s polohou 661-670 cm^{-1} je připisován valenční

vibrační vazby $T-O_{ax}$ v trigonálně bipyramidálním celku TeO_4 (tbp), zatímco pás 745 cm^{-1} je přiřazován valenční vibraci vazeb $Te-O$ v trigonálně pyramidálním celku TeO_3 (tp). Pozorovaný růst vibračního pásu $720-745\text{ cm}^{-1}$ s růstem obsahu TeO_2 ve sklech je vysvětlován transformací celků TeO_4 na celky TeO_{3+1} a trigonální celky TeO_3 .



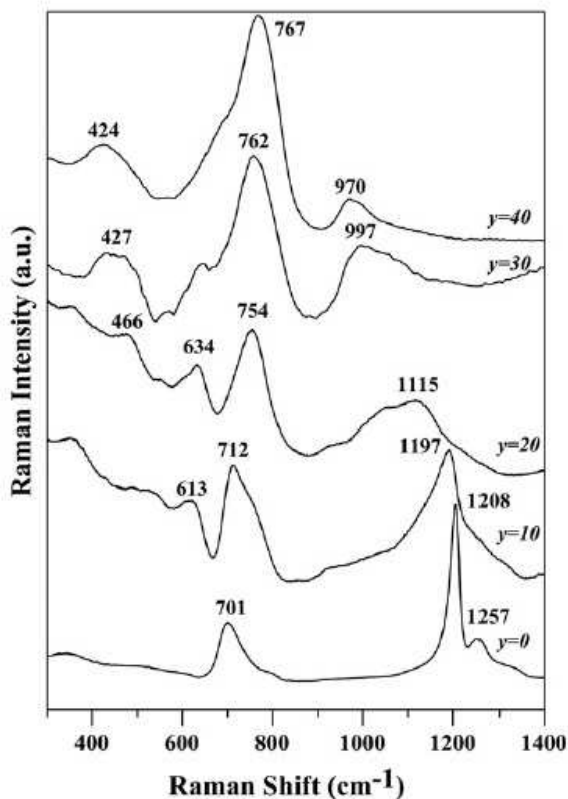
Obr. 25: Ramanova spektra skel systému $yZnO-(100-y)TeO_2$ [28].

Ramanova spektra skel $MO-TeO_2$ (kde $M = Mg, Sr, Ba$ a Zn) studovali rovněž Sekiya aj. [28]. Tito autoři získali rovněž Ramanova spektra skel $ZnO-TeO_2$, která jsou ukázána na obr. 25. Podle těchto autorů Získaná Ramanova spektra pro 0-40 mol% ZnO jsou ukázána na obr. 25.



Obr. 26: Rozklad Ramanových spekter skel $xBaO-(100-x)TeO_2$. [28]

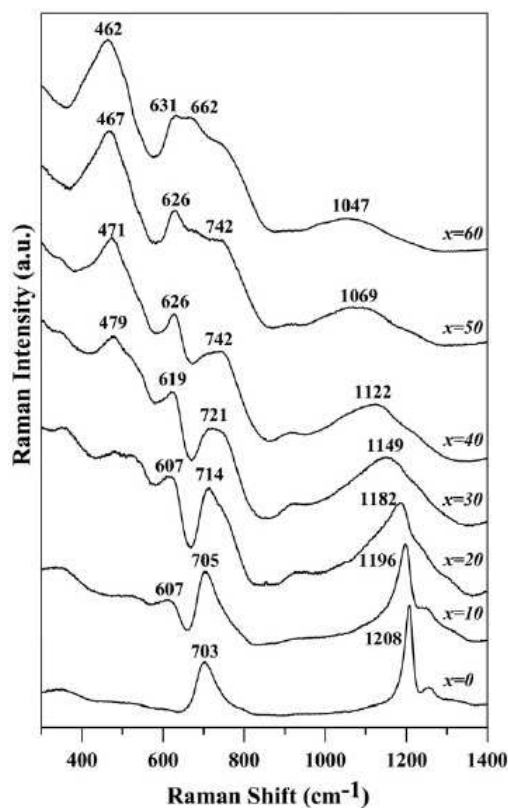
Podle autorů [28] lze komplexní pásy v Ramanových spektrech v oblasti $550\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ rozložit na dva pásy s maximem $620\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ (A-pás) a $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ (B-pás), které lze přiřadit valenčním vibracím celků TeO_4 s tvarem trigonální bipyramidy a na dva pásy $720\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (C-pás) a $760\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (D-pás), které připisují valenčním vibracím celků TeO_3 s tvarem trigonální pyramidy. Široký pás E v oblasti kolem 450 cm^{-1} bývá pak připisován vibracím vazeb Te-O-Te a O-Te-O [28]. Příklad rozkladu spekter u skel BaO-TeO_2 je uveden na obr. 26.



Obr. 27: Ramanova spektra skel řady $(100-y)[0,5\text{PbO-}0,5\text{P}_2\text{O}_5]\text{-}y\text{TeO}_2$. [29]

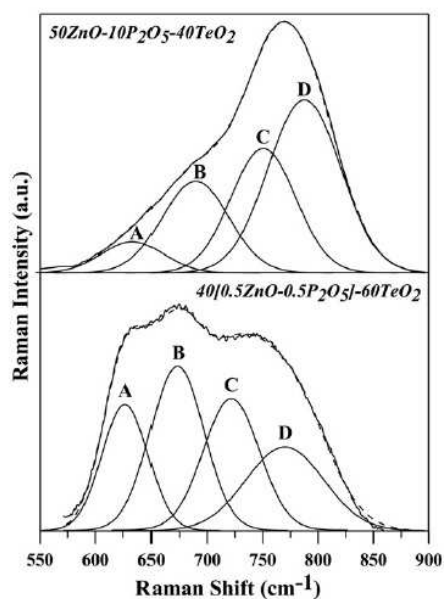
Skla systému $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ studovali Mošner aj. [29] ve dvou kompozičních řadách $50\text{PbO-(}50\text{-}x\text{)P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TeO}_2$ s obsahem od 0 do 30 mol% TeO_2 (7 skel) a $(100-y)[0,5\text{PbO-}0,5\text{P}_2\text{O}_5]\text{-}y\text{TeO}_2$ s obsahem od 0 do 80 mol% TeO_2 (8 skel). Jejich Ramanova spektra jsou ukázána na obr. 27 a 28.

Z uvedených obrázků Ramanových spekter je patrné, že strukturní celky vytvářené tellurem budou v obou řadách poněkud odlišné. To dokumentuje i rozklad dvou Ramanových spekter skel z obou řad, který je uveden na obr. 29. U skla $50\text{ZnO-}10\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{TeO}_2$ v Ramanových spektrech převládají pásy C a D, které přísluší vibracím trigonálně-pyramidálním celků TeO_3 .



Obr. 28: Ramanova spektra skel řady $50\text{PbO}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{TeO}_2$. [29]

Kromě toho s růstem obsahu TeO_2 a poklesem obsahu P_2O_5 dochází jednak ke zkracování fosfátových řetězců, o čemž svědčí posun maxima pásu 1208 cm^{-1} k nižším hodnotám vlnočtů až na 970 cm^{-1} u skla se 40 mol% TeO_2 (obr. 28), což ukazuje na přítomnost izolovaných fosfátových strukturních celků typu Q^0 .



Obr. 29: Rozklad Ramanových spekter skel $40[0.5\text{ZnO}-0.5\text{P}_2\text{O}_5]-60\text{TeO}_2$ (řada X) a $50\text{ZnO}-10\text{P}_2\text{O}_5-40\text{TeO}_2$ (řada Y). [29]

Naproti tomu u skla $40[0,5\text{PbO}-0,5\text{P}_2\text{O}_5]-60\text{TeO}_2$ v Ramanových spektrech skel této řady (obr. 27.) převažují vibrační pásy typu A a B, které přísluší vibračním celkům TeO_4 . Současný růst vibračního pásu $462-479\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na nárůst počtu vazeb Te-O-Te, které propojují tellurátové strukturní celky.

2.8 Metody termické analýzy skel

Termické vlastnosti skel se zjišťují experimentálními metodami, při kterých se sledují fyzikální vlastnosti studovaného systému v závislosti na teplotě (T). Termické analýzy probíhají buď při konstantní teplotě (metody statické), nebo při zahřívání/ochlazování (metody dynamické).

Mezi nejběžněji používané metody ke studiu termických vlastností skel se řadí diferenční termická analýza DTA, diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), dilatometrie a v poslední době také žárová mikroskopie.

2.8.1 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA) je metoda, při které jsou zaznamenávány rozdíly teplot mezi zkoumaným vzorkem a standardem, přičemž oba jsou stejným způsobem zahřívány a ochlazovány. Jako referenční standard je volena látka, která je v daném rozsahu teplot dokonale inertní a neprobíhají v ní žádné enthalpické procesy. Veškeré enthalpické procesy (chemické nebo fyzikální) probíhající ve vzorku se proto projeví diferencí teploty vzorku vůči standardu. Každou látku lze charakterizovat Gibbsovou energií, která souvisí se změnou enthalpie, teplotou a entropií podle vztahu: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Všechny systémy při dané teplotě T mají snahu dosáhnout své minimální hodnoty ΔG , například přechodem z jedné krystalické formy (modifikace) v jinou, které má za dané teploty menší ΔG , je tedy stabilnější. Vytvoření stabilnější struktury může být postupné, v některých případech doprovázeno například fázovou změnou (sublimace, tání,...) nebo chemickou reakcí.

Přeměnu lze charakterizovat změnou enthalpie, ta bývá určována metodami DTA a DSC (diferenční skenovací kalorimetrie). Změna enthalpie se často projeví i změnou hmotnosti látky v tuhém stavu vlivem vnitřních pochodů, např. při chemickém rozkladu, dehydrataci, oxidaci, sublimaci, atd. Metoda DTA je tedy indikací dějů spojených se změnou enthalpie ΔH , mezi ně patří: tání, vypařování, sublimace, přeměny modifikací

(fázové přechody prvního řádu), z chemických pochodů sem patří rozklady, dehydratace a oxidace. Tyto pochody se na DTA (DSC) křivce projeví píkem.

Výsledek metody DTA je závislost ΔT proti T standardu (T_R) nebo vzorku (T_S). Diference ΔT je $\Delta T = T_S - T_R$. Pokud je $\Delta T < 0$ ($T_S < T_R$) jedná se o endotermní efekt, pokud je $\Delta T > 0$ ($T_S > T_R$) pak se jedná o efekt exotermní.

Na průběh DTA křivky má větší nebo menší vliv celá řada faktorů. Mezi rozhodující se řadí rychlost ohřevu, hmotnost a zrnitost vzorku, geometrie vzorku, umístění teplotního čidla, atmosféra v pracovním prostoru (např. kelímku) a rychlost jejího proudění nebo výměny.

2.8.2 Dilatometrie

Dilatometrie je metoda, kdy se měří změna délky (případně objemu) vzorku při ohřívání, nebo chlazení konstantní rychlostí. Výsledkem je křivka charakteristická pro daný materiál. Z dilatometrické křivky lze vyčíst směrnici křivky při dané teplotě, která odpovídá koeficientu teplotní roztažnosti vzorku.

Pro měření teplotní roztažnosti se v praxi nejčastěji používá zařízení, které umožňuje sledovat délkové změny vzorků ve tvaru tyče ve vertikálním nebo horizontálním uspořádáním.

Dilatometrie se používá zejména k určení koeficientu teplotní roztažnosti kovových i nekovových materiálů, těchto metod lze dále použít ke studiu fázových přeměn typu solid-solid, ke stanovení transformační teploty anorganických i organických skel, ke sledování procesu slinování nebo průběhu chemických reakcí v pevných látkách. U skelných materiálů lze z dilatometrické křivky stanovit též teplotu skelného přechodu a dilatometrickou teplotu měknutí skla. [30].

2.8.3 Vysokoteplotní mikroskopie

Mezi méně rozšířené metody studia termických vlastností se řadí vysokoteplotní mikroskopická termická analýza (HSM), někdy též označována jako žárová mikroskopie nebo optická dilatometrie. Této metody se nejčastěji využívá ke studiu smršťování a jiných objemových změn při výpalu keramických materiálů [31], v poslední době i pro studium objemových změn při řízené krystalizaci skel, při kterém vznikají různé sklokeramické materiály. Pomocí vhodně zvolené krystalizace skla lze navýšit jejich pevnost bez toho, aby se změnila jeho optické vlastnosti. Hlavní výhodou oproti konvenčním dilatometrickým metodám (TD, TMA, DMA) je možnost studia materiálu tzv. in situ, tj.

bez působení externích sil. Mezi další výhody můžeme řadit i možnost analýzy změn několika geometrických faktorů současně, čímž je minimalizována tzv. anizotropie vzorku. Tato bezkontaktní metoda má ještě další velkou výhodu, která spočívá v tom, že na rozdíl od jiných dilatometrických technik lze tato metoda použít i v rozsahu teplot vyšších než je teplota měknutí skla.

Princip metody HSM spočívá ve sledování rozměrových a tvarových změn vzorku při jeho zahřívání pomocí analýzy jeho obrazu. K analýze je použita prášková forma vzorku vylisovaná definovaným tlakem do formy válců nebo krychlí o velikosti 3-4 mm. Kromě zvoleného teplotního režimu (rychlost ohřevu, teplotní interval) je klíčová i volba nosiče vzorku. Mezi nejčastěji používané nosiče patří destičky definované tloušťky a čistoty z platiny, grafitu nebo korundu.

K vyhodnocení geometrických změn dochází pomocí obrazové analýzy ze změn průmětu vzorku, který je nepřetržitě monitorován pomocí CCD kamery (z jedné strany je vzorek osvětlován halogenidovou lampou, na protější je pak zaznamenáván obraz kamerou). Výstupním grafem je tzv. žárově mikroskopická křivka (ŽM křivka), která představuje závislost relativních změn délky, šířky a plochy na teplotě. Další sledované parametry jsou změna úhlu otavení hran a změna kontaktního úhlu k podložce. Výsledkem této analýzy je charakterizace sledovaného materiálu pomocí teplotních bodů a teplotních oblastí, těchto znalostí je pak využito při optimalizaci technologického procesu při termickém zpracování materiálů.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

AgNO ₃	- čistota ≥ 99,9 %
ZnO	- čistota ≥ 99,99 %
WO ₃	- čistota ≥ 99,5 %
MoO ₃	- čistota ≥ 99,5 %
TeO ₂	- čistota ≥ 99,5 %
H ₃ PO ₄	- čistota p.a. ≥ 85 %

3.2. Příprava skel

Fosfátová skla byla připravena a studována ve třech kompozičních řadách:

- A. $(30-x/2)Ag_2O - (30-x/2)ZnO - 40P_2O_5 - xWO_3$
- B. $(30-x/2)Ag_2O - (30-x/2)ZnO - 40P_2O_5 - yMoO_3$
- C. $(30-x/2)Ag_2O - (30-x/2)ZnO - 40P_2O_5 - zTeO_2$

Vzorky skel z kompoziční řady A byly připraveny z H₃PO₄, AgNO₃, ZnO a WO₃, k přípravě řady B byl WO₃ nahrazen MoO₃, obdobně v řadě C, kde byl použit TeO₂. Syntéza byla provedena v platinovém kelímku s cílovou hmotností 20 g výsledného skla. Výchozí látky byly homogenizovány a následně kalcinovány v kalcinační peci. Kalcinace probíhala pozvolna v rozmezí od laboratorní teploty do 600°C. Při této teplotě, byly vzorky ponechány v kalcinační peci ještě 2 hodiny.



Obr. 30: Kalcinace zhomogenizované navážky oxidů v platinovém kelímku.

Po dokončení kalcinace byl kelímek vložen do muflové pece, kde byly kalcináty pomalým zahříváním na teplotu 800 – 1350°C roztaveny, teplota tavení byla závislá na složení, skla řady C vyžadovali nižší teplotu tavení, naopak skla řady A byli u horní hranice teploty tavení. Tavenina byla zhomogenizována promícháním a po 10 minutách při maximální teplotě vylita do přehřáté grafitové formy.



Obr. 31: *Tavící muflová pec (vlevo) a vyhřívaná grafitová forma po vylití vzorku skla (vpravo).*

Vzorky byly relaxovány po dobu 2 hodin při teplotě blízké teplotě skelné transformace příslušného vzorku. Vychladlé vzorky byly přechovávány v tmavém exsikátoru, aby se zamezilo interakci se vzdušnou vlhkostí a případné degradaci vzorků působením světla.

3.3. Příprava vzorků skel pro analýzy

Měrná hmotnost byla stanovena na objemových vzorcích skel. Pro DSC analýzu byla část vzorku rozemleta na vibračním mlýně s korundovou vložkou na prášek o střední velikosti částic $\approx 10 \mu\text{m}$. Na stanovení chemické odolnosti byly ze vzorků nařezány krychličky o rozměrech $\sim 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$. Pro termodilatometrická měření byly použity hranoly o rozměrech $\sim 5 \times 5 \times 25 \text{ mm}$. Analýzy vysokoteplotní mikroskopii byly prováděny na práškových vzorcích skel vytvarovaných do tvaru válce o průměru a výšce 3 mm. Pro rentgenovou difrakční analýzu byly práškové vzorky skel izotermně temperovány v korundových kelímcích při krystalizační teplotě (teplota T_p , odpovídající maximu prvního krystalizačního píku) po dobu dvou hodin. Vzorky byly následně rozetřeny v achátové třecí misce.

Ramanova spektroskopie byla provedena na objemových vzorcích skel.

3.4. Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu skel

Měrná hmotnost připravených vzorků skel byla stanovena Archimédovou hydrostatickou metodou, na základě porovnání hmotností objemových vzorků skel na vzduchu (m_v) a hmotnosti téhož vzorku ponořeného do smáčecí kapaliny (m_t). Ke stanovení byly použity vzorky většího objemu a jako smáčecí kapalina byl použit toluen ($C_6H_5CH_3$). Hmotnost vzorku v kapalině (m_t) je rovna hmotnosti téhož vzorku na vzduchu (m_v) snížené o hmotnost imerzní kapaliny, kterou vzorek skla vytlačí. Hmotnost vytlačené kapaliny je pak definována podle Archimédova zákona jako součin objemu vytlačené kapaliny a její hustoty (ρ_k). Vzhledem k tomu, že objem vytlačené kapaliny je roven objemu měřeného vzorku, lze za tento objem dosadit podíl hmotnosti skla na vzduchu (m_v) a měrné hmotnosti vzorku skla (ρ). Platí tedy:

$$m_t = m_v - \frac{\rho_k \cdot m_v}{\rho}, \quad (1)$$

kde ρ_k , je měrná hmotnost (hustota) toluenu ($\rho = 0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Z této rovnice potom úpravou lze získat vztah pro výpočet měrné hmotnosti vzorku skla ρ :

$$\rho = \frac{\rho_k \cdot m_v}{m_v - m_t}. \quad (2)$$

Na základě takto stanovené měrné hmotnosti ρ byl následně vypočten molární objem skla V_M s použitím rovnice:

$$V_M = \frac{\bar{M}}{\rho}, \quad (3)$$

kde \bar{M} je střední molární hmotnost vzorku skla. Hodnota střední molární hmotnosti byla vypočtena podle vztahu:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= a \cdot M(\text{Ag}_2\text{O}) + b \cdot M(\text{ZnO}) + c \cdot M(\text{P}_2\text{O}_5) + d \cdot M(\text{MO}), \\ \text{MO} &= \text{WO}_3; \text{MoO}_3; \text{TeO}_2, \end{aligned} \quad (4)$$

kde a , b , c , d jsou molární zlomky, pro které platí $a + b + c + d = 1$. M jsou molární hmotnosti příslušných oxidů.

3.5 Stanovení chemické odolnosti skel

Chemická odolnost skel byla posuzována na základě stanovení rychlosti rozpouštění, DR, objemových vzorků skel ($\sim 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$) v destilované vodě.

Do Erlenmayerovy baňky o objemu 250 ml bylo odměřeno 100 ml destilované vody a do ní ponořena krychlička vzorku. Před analýzou byl každý vzorek zvážen na analytických vahách a jeho rozměry změřeny pomocí digitálního posuvného měřítka. Vzorky byly následně protřepávány a ponechány den loužit. Po ukončení loužení byly

krychličky vyjmuty, omyty ethanolem a vysušeny v sušárně při teplotě přibližně 105°C a po vychladnutí zváženy na analytických. Rychlost rozpouštění, DR, v destilované vodě a byla vypočtena podle vztahu:

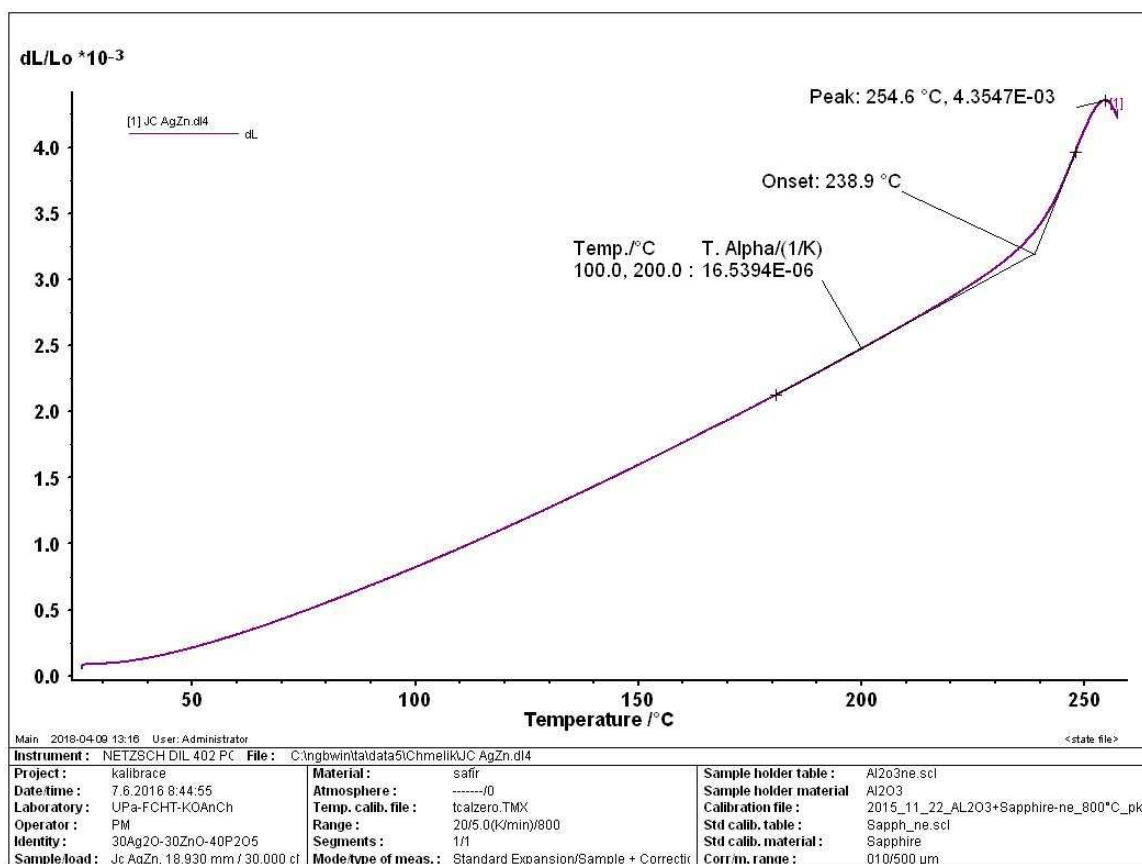
$$DR = \frac{m_v - m_{rv}}{A \cdot t}, \quad (5)$$

kde m_v je původní hmotnost vzorku [g], m_{rv} je hmotnost vzorku po loužení [g], A je výchozí povrch vzorku [cm²], t je doba rozpouštění [min] a DR je rychlost rozpouštění [g·cm⁻²·min⁻¹].

3.6 Studium termického chování skel

3.6.1 Dilatometrie

Dilatometrická měření byla prováděna na přístroji DIL 402 PC firmy Netzsch. Vzorky skel o rozměrech ~ 5 x 5 x 25 mm byly vloženy mezi opěrnou korundovou destičku a distanční korundovou tyč. Síla působící na zkoumaný vzorek byla 30 cN a vzorek byl ohříván rychlostí 5°C·min⁻¹. Měření probíhalo od laboratorní teploty až několik stupňů nad dilatometrickou teplotu měknutí, T_d.



Obr. 32: Dilatometrická křivka vzorku skla o složení 30Ag₂O-30ZnO-40P₂O₅ získaná na přístroji DIL 402 PC.

Ze získaných dilatometrických křivek byl zjištěn střední koeficient tepelné roztažnosti α (v rozmezí teplot 100-200°C), teplota skelné transformace T_g , a dilatometrická teplota měknutí T_d . Typický průběh dilatometrické křivky studovaných skel a způsob vyhodnocení hodnot α , T_g a T_d je uveden na obr. 32.

3.6.2 Diferenční termická analýza

Termického chování skel bylo dále studováno pomocí tepelně-vodivostní DSC na přístroji firmy Netzsch, model DTA 404PC. DSC analýza byla prováděna v teplotním intervalu 20-600°C na práškových vzorcích o střední velikosti částic $\approx 10 \mu\text{m}$ v platinových kelímcích při rychlosti ohřevu $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Navážka vzorků byla $\sim 100 \text{ mg}$ a jako standard byl použit oxid hlinitý. Ze získaných DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace T_g .

3.6.3 Vysokoteplotní mikroskopie

Analýza vzorků vysokoteplotní mikroskopii (HSM) byla prováděna na přístroji EM 201, Hesse Instruments. Práškové vzorky skel, slisované do tvaru válce (kap. 3.3) byly vkládány do pícky vysokoteplotního mikroskopu na korundové destičce. Měření byla prováděna při rychlosti ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ve statické vzduchové atmosféře na přístroji Hesse Instruments (obr. 33)



Obr. 33. Žárový mikroskop Hesse Instruments.

3.7 Ramanova spektroskopie

Struktura připravených skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Ramanova spektra byla měřena na spektrometru DXR Raman spectrometer Thermo Scientific SmartRaman při pokojové teplotě na objemových vzorcích skel v rozsahu $1400\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$. K excitaci Ramanova záření byl použit laser Nd:YAG s vlnovou délkou záření 532 nm .

3.8 MAS NMR spektroskopie jader ^{31}P

^{31}P MAS NMR spektra byla získána za laboratorní teploty na spektrometru Ascend 500 firmy Bruker, vybaveném magnetem 11,74 T a sondou 3,2 mm (^{31}P Larmorova frekvence = 202,40 MHz). ^{31}P MAS NMR spektra byla měřena použitím „zg“ pulsního programu s rychlostí rotace 15kHz, délkou pulsu 2,4 μs , výkonem 56 W a relaxačním časem 60 s. Pro každé spektrum bylo pořízeno přibližně 3000 skenů. Jako sekundární standard byl použit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,9 ppm).

3.9 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza produktů krystalizace přechlazených skelných tavenin byla prováděna na práškových vzorcích pomocí rentgenového difraktometru D8 Advance firmy Bruker vybaveném θ, θ vertikálním goniometrem. Jako zdroj rentgenového záření byla použita rentgenová lampa s měděnou antikatodou ($U=40$ kV, $I=30$ mA). Záření K_β bylo odstraněno zařazením sekundárního monochromátoru a difraktované záření K_α bylo analyzováno scintilačním detektorem. Analyzovaný vzorek byl umístěn v rotujícím terčíku. Měření bylo prováděno v rozsahu $10-60^\circ$ (2θ) s krokem $0,02^\circ/2\text{s}$. Výsledkem analýzy byla zjištěná závislost intenzity difraktovaného paprsku na dvojnásobku úhlu dopadu rentgenového záření, 2θ . Identifikace vzniklých krystalických fází byla provedena s využitím databáze PDF 4.

3.10 Elektronová spinová rezonance

ESR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na práškových vzorcích skel, nahrubo rozdrcených v porcelánové misce. Byl použit spektrometr ERS 221 s mikrovlnným generátorem o frekvenci 9,5 GHz, s modulační amplitudou 10 Gauss. K měření byl použit dostatečně nízký výkon 10 mW, aby nedošlo k saturaci.

Získaná spektra skel obsahujících MoO_3 byla dvakrát integrována, a následně byly odečteny plochy pod spektry, ze kterých byl vypočten poměr množství částic $\text{Mo}^{\text{V}+}$ k celkovému množství atomů Mo jako $\text{Mo}^{\text{V}+}/\text{Mo}^{\text{tot}}$. Jako standard pro výpočet počtu spinů byl použit Mn^{2+} .

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Přehled a popis vzhledu skel

V rámci diplomové práce bylo připraveno podle postupu uvedeného v experimentální části (kap. 3.2) 19 fosforečnanových skel ve třech kompozičních řadách (A – C):

- A. $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$
- B. $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$
- C. $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$

Přehled všech připravených vzorků je uveden v tabulkách I, II a III. Barvu a vzhled lze pak pozorovat na obrázcích (obr. 34).

Tab. I: Charakteristika připravených vzorků skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

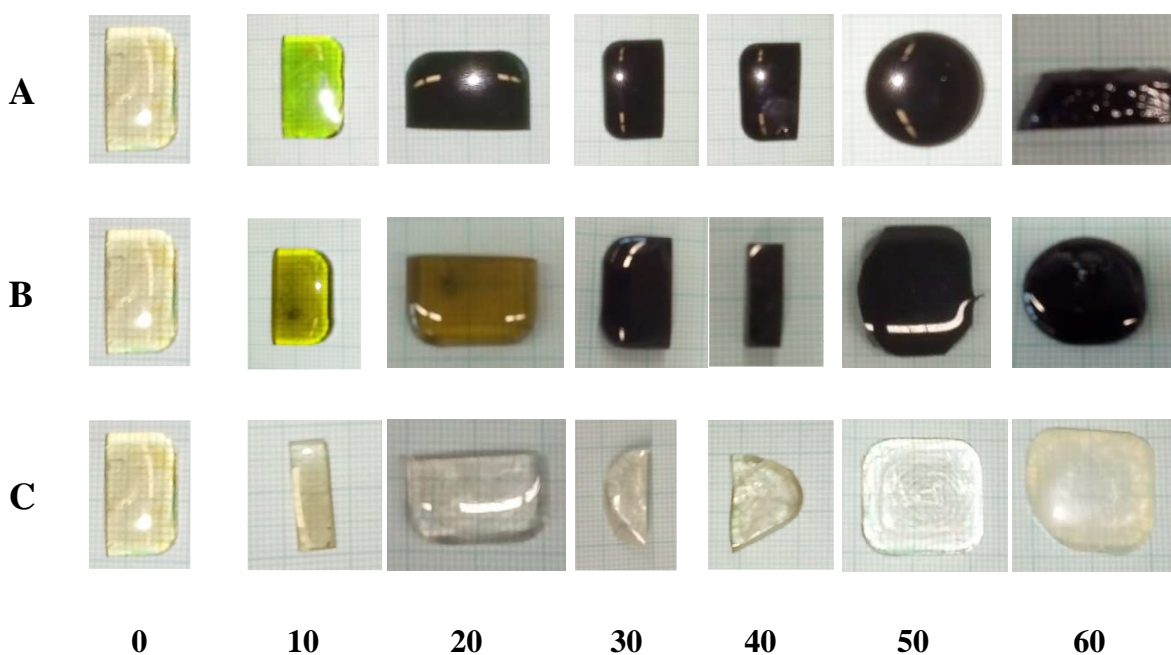
Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	Popis vzorku skla
	(mol %)				
JCAgZn	30	30	40	0	čiré, bezbarvé
JCAgW10	25	25	40	10	čiré, světle zelené
JCAgW20	20	20	40	20	čiré, tmavě zelené
JCAgW30	15	15	40	30	neprůsvitné, tmavě zelené
JCAgW40	10	10	40	40	neprůsvitné, tmavě zelené
JCAgW50	5	5	40	50	neprůsvitné, tmavě zelené
JCW	0	0	40	60	neprůsvitné, tmavě zelené

Tab. II: Charakteristika připravených vzorků skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	MoO ₃	Popis vzorku skla
	(mol %)				
JCAgZn	30	30	40	0	čiré, bezbarvé
JCAgMo10	25	25	40	10	čiré, žlutozelené
JCAgMo20	20	20	40	20	čiré, žlutohnědé
JCAgMo30	15	15	40	30	neprůsvitné, tmavě modré
JCAgMo40	10	10	40	40	neprůsvitné, tmavě modré
JCAgMo50	5	5	40	50	neprůsvitné, tmavě modré
JCMo	0	0	40	60	neprůsvitné, tmavě modré

Tab. III: Charakteristika připravených vzorků skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	TeO ₂	Popis vzorku skla
	(mol %)				
JCAgZn	30	30	40	0	čiré, bezbarvé
JCAgTe10	25	25	40	10	čiré, bezbarvé
JCAgTe20	20	20	40	20	čiré, bezbarvé
JCAgTe30	15	15	40	30	čiré, bezbarvé
JCAgTe40	10	10	40	40	čiré, bezbarvé
JCAgTe50	5	5	40	50	čiré, bezbarvé
JCTe	0	0	40	60	čiré, bezbarvé



Obr. 34: Vzhled a zbarvení jednotlivých vzorků řad A – C s postupně se zvyšující (zleva) příměsí oxidu těžkého kovu (mol %).

Na obr. 34 je patrný trend změny zbarvení v závislosti na obsahu oxidů těžkých kovů v příslušných řadách A – C, od 0 mol % vlevo do 60 mol % vpravo.

Základní sklo $30Ag_2O-30ZnO-40P_2O_5$ bylo bezbarvé a čiré. Připravená skla řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A) začínala jako čirá, světle zelená při malém obsahu WO_3 , se vzrůstajícím množstvím tohoto oxidu pak skla přecházela do tmavě zelené, na pohled až černé barvy. Skla řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B) byla při malém obsahu MoO_3 žlutozelená, přecházející do žlutohnědé a následně do neprůsvitné tmavě modré. Naopak v řadě $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C)

se zvyšující přísávek TeO₂ poněkud neprojevuje a skla zůstávají v celé řadě čirá a bezbarvá.

4.2 Vlastnosti a struktura skel řady (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A)

Tato část diplomové práce je věnována studiu vlastností a termického chování skel řady (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A).

4.2.1 Měrná hmotnost a molární objem skel řady (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A)

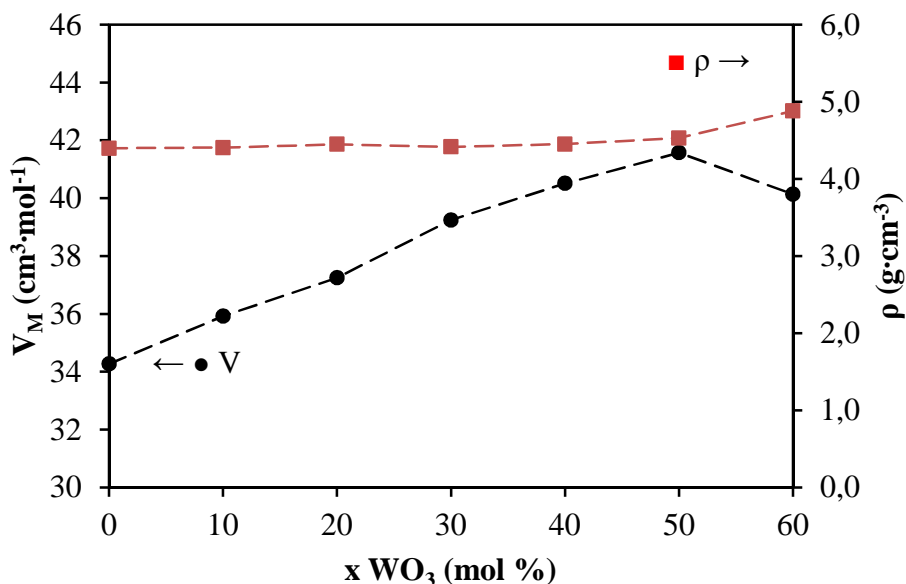
Tab. V: Střední molární hmotnost, \bar{M} , měrná hmotnost, ρ , a molární objem, V_M , skel řady (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	\bar{M}	$\rho \pm 0,02$	V_M
	(mol %)				(g.mol ⁻¹)	(g.cm ⁻³)	(cm ³ .mol ⁻¹)
JCAgZn	30	30	40	0	150,73	4,40	34,3
JCAgW10	25	25	40	10	158,26	4,41	35,9
JCAgW20	20	20	40	20	165,78	4,45	37,3
JCAgW30	15	15	40	30	173,31	4,42	39,2
JCAgW40	10	10	40	40	180,31	4,45	40,5
JCAgW50	5	5	40	50	188,36	4,53	41,6
JCW	0	0	40	60	195,88	4,88	40,1

Měrná hmotnost ρ skel byla stanovena Archimédovou hydrostatickou metodou popsanou v kapitole 3.4 experimentální části. Z hodnot měrných hmotností byl následně vypočten molární objem V_m ze vztahu (3) uvedeného v kapitole 3.4. Hodnoty střední molární hmotnosti \bar{M} , měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_m pro skla připravená v rámci jednotlivých kompozičních řad jsou uvedeny v tabulce V.

Na obr. 35 je vynesena závislost měrné hmotnosti skel v kompoziční řadě (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A), která se v rozmezí 0-50 mol% WO₃ téměř nemění, zatímco molární objem těchto skel v rozmezí 0-50 mol % WO₃ roste z hodnoty 34,3 až na 41,6 cm³.mol⁻¹. Rozhodující roli v těchto závislostech, stejně jako u řady s oxidem molybdenovým mají poloměry jednotlivých strukturních složek. Poměrně malé kationty stříbra (1.26 Å) a zinku (0.74 Å) jsou vázány iontovými vazbami ke koncovým kyslíkům a vyplňují volné prostory ve strukturní síti tvořené tetraedry PO₄ a oktaedry WO₆ [10]. Atomy wolframu vytvářejí poměrně objemné oktaedry WO₆ a tak v důsledku růstu počtu těchto oktaedrů roste i molární objem skel této řady. Kationty Ag⁺ a Zn²⁺ jsou

umístěny ve strukturní síti skla a kompenzují záporný náboj na koncových atomech kyslíku.



Obr. 35: Závislost měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_M , na obsahu WO_3 kompoziční řady skel $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

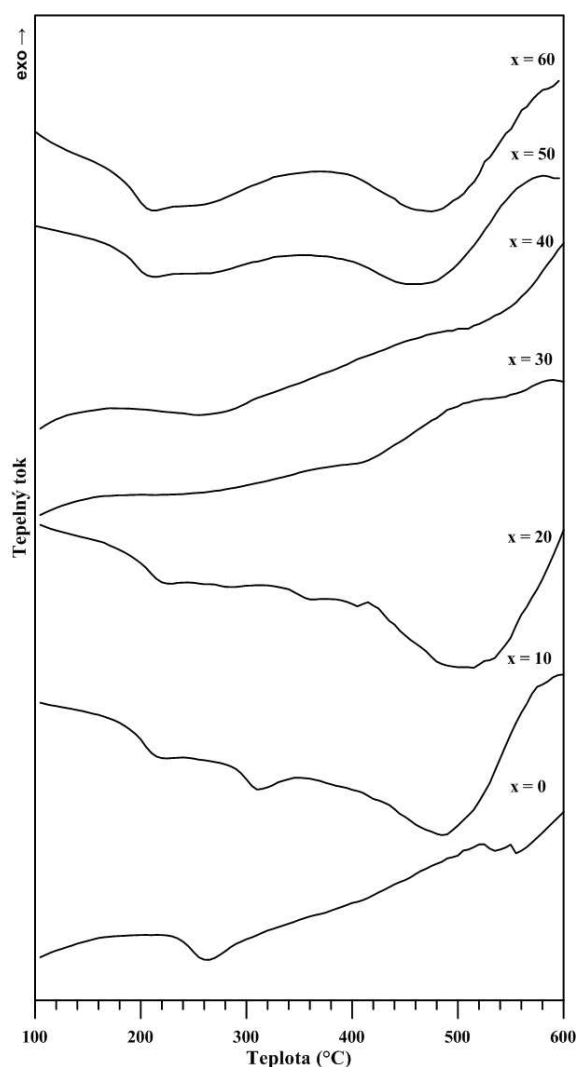
4.2.2. Diferenční termická analýza skel $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)

Způsobem popsaným v experimentální části (kap. 3.6.2) byly získány křivky diferenční termické analýzy uvedené na obr. 36. Na těchto křivkách nebyly zjištěny žádné výrazné exothermní píky, které by odpovídaly krystalizaci studovaných skel, což znamená, že tato skla jsou relativně termicky stabilní. Na několika vzorcích byla testována krystalizace v teplotní oblasti 600-700°C, po dobu 2-3 hodin byly práškové vzorky skel temperovány při dané teplotě. Po ochlazení byla provedena rentgenová difrakční analýza temperovaného vzorku, která však neukázala na přítomnost krystalické fáze.

Na získaných termoanalytických křivkách bylo relativně obtížné nalézt jednoznačně změnu tepelné kapacity vzorku v oblasti skelné transformace. Výrazným pomocníkem byly křivky získané ze žárového mikroskopu, kde k deformaci tvaru vzorku, v důsledku snížení viskozity skla, dochází v blízkosti dilatometrické teploty tečení. Hodnověrnější hodnoty teplot skelné transformace byly pak získány z dilatometrických měření. Nicméně, hodnoty T_g stanovené z DTA křivek jsou uvedeny v tabulce VI.

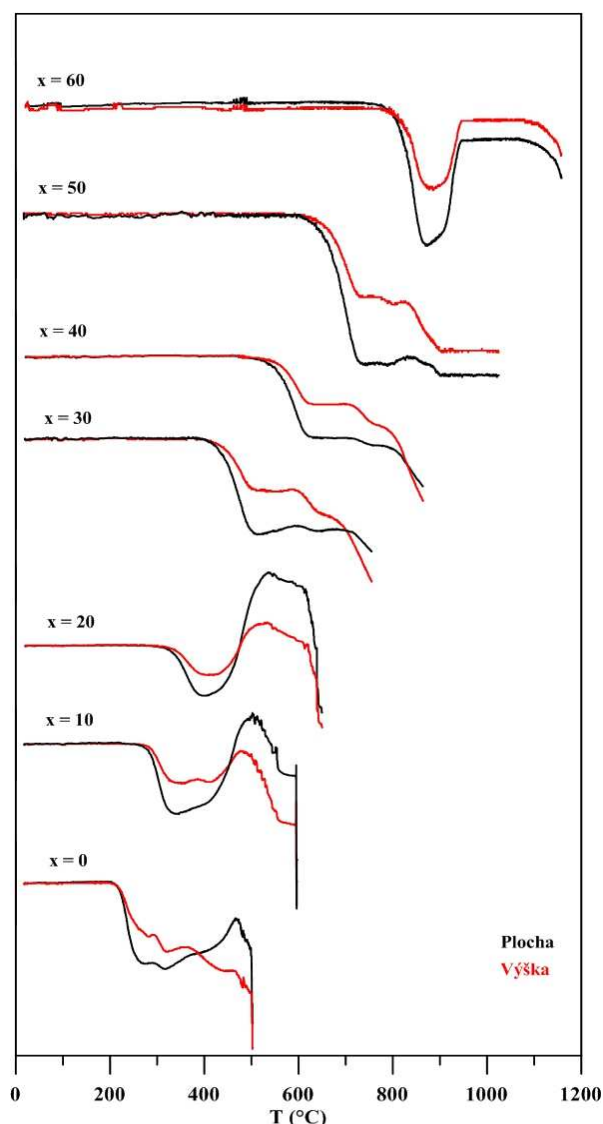
Tab. VI. Hodnoty teploty skelné transformace, T_g , odečtené z křivek DTA jako „onset“ (o) a „midpoint“ (m) u vzorků skel řady jako (o) a T_g (m) kompoziční řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	T _g (o) ± 3	T _g (m) ± 3
	(mol %)				°C	
JCAgZn	30	30	40	0	235	248
JCAgW10	25	25	40	10	282	291
JCAgW20	20	20	40	20	324	334
JCAgW30	15	15	40	30	371	391
JCAgW40	10	10	40	40	482	492
JCAgW50	5	5	40	50	559	569
JCW	0	0	40	60	766	768



Obr. 36: Termoanalytické křivky kompoziční řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

4.2.3. Žárová mikroskopie skel $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)



Obr. 37. Křivky žárové mikroskopie skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

Popis experimentu, vedoucího k získání křivek žárové mikroskopie, je uveden v kapitole 3.6.3 Na obr. 37 jsou vyneseny křivky získané od vzorků skel řady (A), tedy průběh křivek udávajících výšku vzorku a průmět plochy vzorku slisovaného prášku skla. K první změně těchto veličin dochází nad teplotou skelné transformace, tedy někde v oblasti dilatometrické teploty měknutí. Předchozí experimenty na sklech ukázaly, že extrapolovaná hodnota teploty deformace tvaru vzorku, T_{def} , při které dochází k výraznému poklesu hodnot výšky vzorku, v , i plochy průmětu vzorku A , se pohybuje obvykle 20-30°C nad hodnotou T_g . Tuto teplotu lze odečíst jak ze závislosti výšky vzorku nebo průmětu plochy vzorku na teplotě jako extrapolovaný bod poklesu obou hodnot. Takto získané

hodnota T_{def} , je uvedena pro studovanou řadu skel v tabulce VI. Z uvedeného obrázku je zřejmé, že hodnota T_g výrazně roste s růstem obsahu WO_3 ve vzorcích skel, což je v dobré shodě jak s výsledky diferenční termické analýzy, tak s hodnotou T_g určenou z dilatometrických měření a uvedenou rovněž v tabulce VI. Porovnání obou hodnot uvedených v tabulce VI ukazuje, že v případě studovaných skel jsou rozdíly $T_g - T_{def}$ u některých vzorků značně vyšší. Dilatometrická měření ukazují, že tyto rozdíly by mohly souviset i s pozorovanými diferencemi mezi hodnotami dilatometrickou teplotou měknutí T_d a teplotou skelné transformace T_g , uvedenými v tabulce VII.

Změny na křivkách z žárové mikroskopie nad teplotou T_g jsou pak různé, podle toho, zda dochází ke krystalizaci vzorků, či nikoliv. Křivky žárové mikroskopie vzorků s obsahem $x = 30-50$ mol % WO_3 ukazují postupný pokles jak výšky vzorku, tak jeho průmětu v důsledku roztékání vzorku při poklesu jeho viskozity. Růst těchto dvou veličin v oblasti nad T_g , jako je tomu např. u vzorků s $x = 10$ a 20 mol % WO_3 je často způsoben povrchovým napětím na kapalně fázi vzorku, která vzniklou taveninu drží v určité oblasti teplot pohromadě, než se při zvýšení teploty projeví její klesající viskozita a tekutost.

Tab. VI: Extrapolované hodnoty T_{def} křivek žárového mikroskopu a teploty skelné transformace získané z dilatometrických měření kompoziční řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

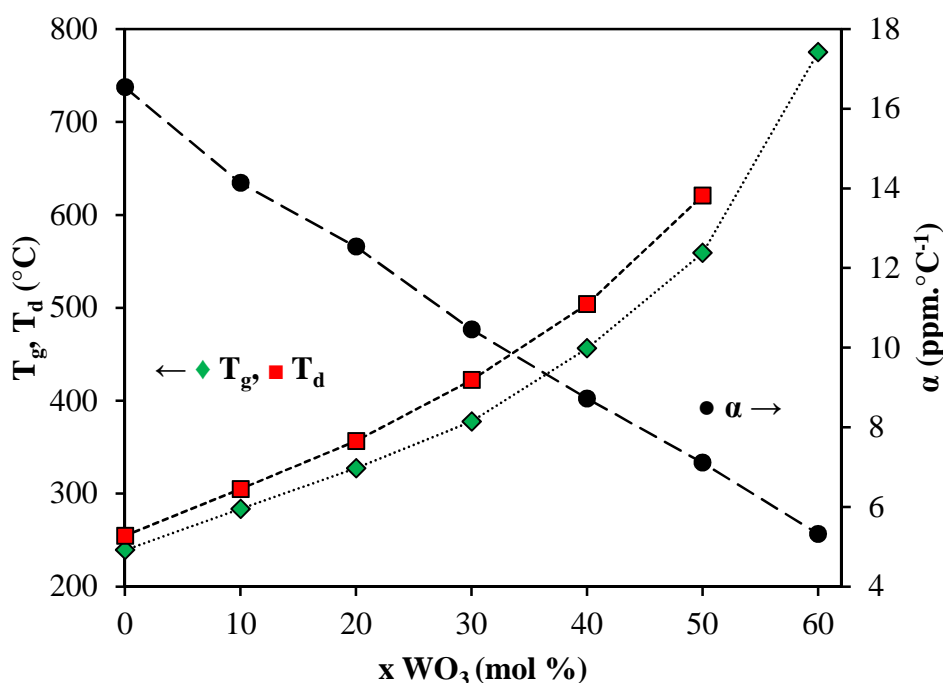
Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	T _{def} ± 5	T _g ± 2
	(mol %)				°C	
JCAgZn	30	30	40	0	215	239
JCAgW10	25	25	40	10	275	284
JCAgW20	20	20	40	20	328	327
JCAgW30	15	15	40	30	426	378
JCAgW40	10	10	40	40	548	456
JCAgW50	5	5	40	50	650	559
JCW	0	0	40	60	810	775

4.2.4 Dilatometrie skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)

Dilatometrická měření byla provedena podle postupu popsaného v kapitole 3.6.1 experimentální části. Získané křivky byly vyhodnoceny v softwaru Proteus Analysis, získané hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a hodnoty koeficientu lineární teplotní roztažnosti α v teplotním rozmezí 100–200°C, jsou uvedeny v tabulce VII.

Tab. VII: Dilatometrické hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a koeficientu teplotní roztažnosti, α , v kompoziční řadě $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	T _g ± 2	T _d ± 2	α ± 0,5
	(mol %)				°C		ppm·°C ⁻¹
JCAgZn	30	30	40	0	239	255	16,5
JCAgW10	25	25	40	10	284	305	14,1
JCAgW20	20	20	40	20	327	357	12,5
JCAgW30	15	15	40	30	378	422	10,5
JCAgW40	10	10	40	40	456	504	8,7
JCAgW50	5	5	40	50	559	621	7,1
JCW	0	0	40	60	775	-	5,3



Obr. 38: Závislosti teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a koeficientu teplotní roztažnosti, α , na obsahu WO_3 v kompoziční řadě $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

Závislosti hodnot T_g , T_d a α v závislosti na rostoucím obsahu WO_3 ve sklech kompoziční řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A) jsou vyneseny na obr. 38. Z tohoto grafu lze pozorovat monotónní nárůst jak teploty skelné transformace T_g , v rozmezí 239-775°C, tak i dilatometrické teploty měknutí, T_d , v rozmezí 255-621°C, s rostoucím obsahem WO_3 ve skle. Koeficient teplotní roztažnosti α naopak stejně pravidelně klesá v rozmezí 16,5-5,3 ppm·°C⁻¹. U vzorku skla JCW o složení 40P₂O₅-

60WO₃ se nepodařilo určit dilatometrickou teplotu měknutí kvůli nedostatečnému rozsahu přístroje, můžeme však odhadovat, že se nachází někde v rozmezí 800-850°C. Zajímavé je, že nárůst teploty skelné transformace je nejprve pozvolný (v oblasti 0-30 mol % WO₃), ale výraznější v oblasti 40-60 mol % WO₃. Koeficient teplotní roztažnosti naproti tomu klesá takřka lineárně s růstem obsahu WO₃.

4.2.5 Chemická odolnost skel řady (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A)

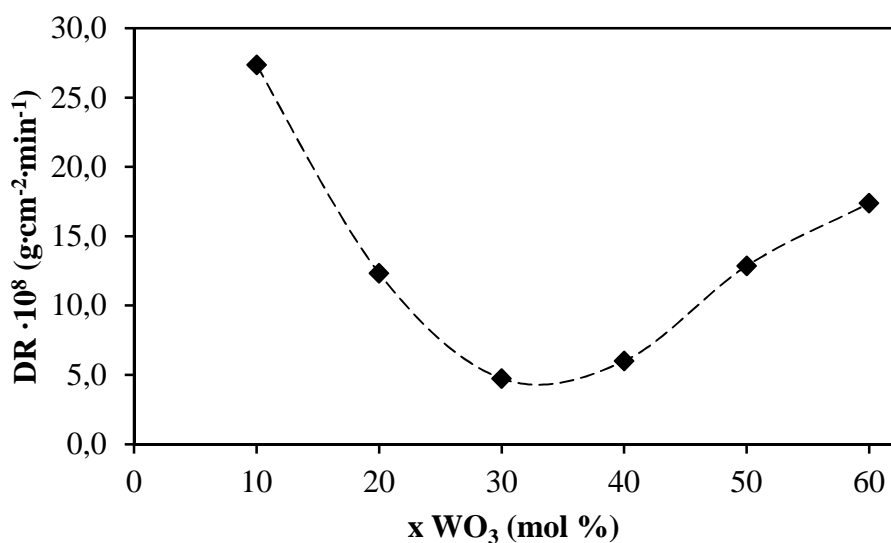
Chemická odolnost skel byla stanovena postupem popsáním v kapitole 3.5 experimentální části. Tato vlastnost byla posuzována z hodnoty rychlosti rozpouštění skelných vzorků v destilované vodě DR (dissolution rate), která byla stanovena pomocí vztahu (5). Získané hodnoty DR jsou uvedeny v tab. VIII, kde m_v je hmotnost krychličky skla před interakcí s destilovanou vodou, m_{rv} je hmotnost krychličky skla po 48 hodinách interakce s destilovanou vodou, Δm je úbytek hmotnosti krychličky po interakci s vodou, A je plocha povrchu krychličky a DR je vypočtená rychlost rozpouštění vypočtená ze vztahu (5).

Tab. VIII: Rychlost rozpouštění DR vzorků skel kompoziční řady (30-x/2)Ag₂O–(30-x/2)ZnO–40P₂O₅–xWO₃ (A).

Vzorek	WO ₃	m_v	m_{rv}	Δm	A	DR.10 ⁸ ± 0,5
	(mol %)	(g)			(cm ²)	(g·cm ⁻² ·min ⁻¹)
JCAgZn	0	0,8792	0,8549	0,0243	2,15	391,8
JCAgW10	10	0,5281	0,5269	0,0012	1,52	27,3
JCAgW20	20	0,4605	0,4600	0,0005	1,41	12,3
JCAgW30	30	0,5046	0,5044	0,0002	1,47	4,7
JCAgW40	40	0,6293	0,6290	0,0003	1,74	6,0
JCAgW50	50	0,7035	0,7028	0,0007	1,89	12,9
JCW	60	0,7814	0,7804	0,0010	2,00	17,4

Jak je patrné z tabulky VIII, hodnoty rychlosti rozpouštění jsou velmi nízké, úbytky hmotnosti skelných vzorků po 48 hodinách kontaktu s destilovanou vodou se většinou pohybovaly v řádech desetin miligramu, takže hodnoty DR se pohybovaly v rozmezí 4,7x10⁻⁸ až 2,7x10⁻⁷ g·cm⁻²·min⁻¹. Závislost hodnoty DR na složení skel uvedená na obr. 39 ukazuje minimum pro vzorky skel s obsahem 30-40 mol % WO₃. Z této závislosti lze usuzovat vliv jak obsahu WO₃ ve sklech, tak i přítomnosti kationtů stříbrných, protože obě dvě tyto složky přispívají k nerozpustnosti studovaných skel a v této oblasti složení se projevují maximální chemickou odolností skel. Výjimkou je ovšem sklo bez oxidu

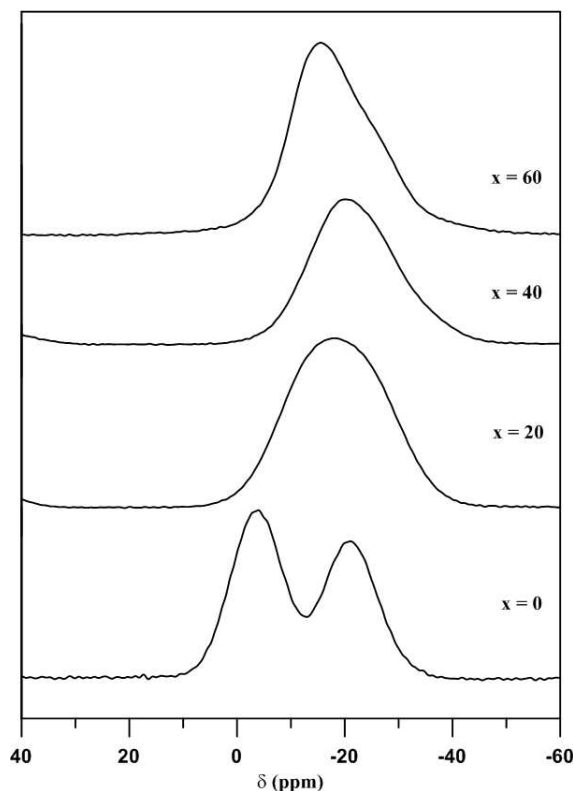
wolframového, které má výrazně vyšší rozpustnost než skla s oxidem wolframovým ($DR = 3,92 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$).



Obr. 39: Závislosti rychlosti rozpouštění, DR, skel $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (A) na obsahu oxidu wolframového. Hodnota pro $x = 0$ není v grafu uvedena.

4.2.6 MAS NMR spektroskopie jader ^{31}P skel řady $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (A)

Na obr. 40 jsou uvedena MAS NMR spektra jader ^{31}P skel řady A $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ s konstantním obsahem 40 mol % oxidu fosforečného. NMR spektrum výchozího skla bez oxidu wolframového ukazuje přítomnost dvou rezonančních signálů s hodnotami chemického posuvu $\delta = -4$ ppm, který podle práce [32] lze přiřadit difosfátovým strukturním celkům typu Q^1 , zatímco druhý signál s maximem při $\delta = -21$ ppm lze přiřadit metafosfátovým strukturním celkům typu Q^2 . Rozkladem těchto spekter bylo zjištěno jejich vzájemné zastoupení ve výchozím skle této řady, které činí 60 % celků Q^1 a 40 % celků Q^2 . Lze předpokládat, že přídavky oxidu wolframového do výchozího skla povedou k vestavování wolframátových strukturních celků do fosfátové strukturní sítě jako v případě skel systému $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ v práci [10] a tím tedy ke zkracování fosfátových řetězců a úbytku metafosfátových celků Q^2 . Na druhou stranu ovšem pokles obsahu ZnO a Ag_2O ve studovaných sklech znamená pokles počtu kyslíkových atomů odevzdávaných kationty Zn^{2+} a Ag^+ do strukturní sítě wolframáto-fosfátových skel a proto ke zvýšení počtu Q^2 celků. Výsledek těchto dvou protichůdných tendencí obráží tabulka IX, ve které jsou uvedeny relativní zastoupení fosfátových strukturních celků ve studovaných sklech.



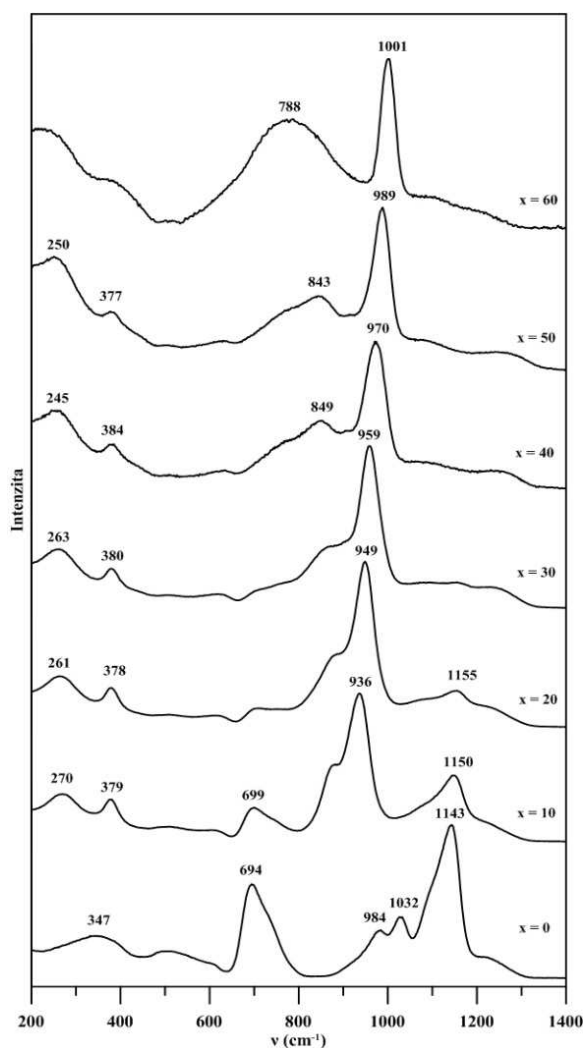
Obr. 40: NMR spektra jader ^{31}P vzorků skel kompoziční řady $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (A) v závislosti na obsahu oxidu wolframového.

Tab. IX. Hodnoty chemického posuvu a relativní zastoupení fosfátových strukturních celků stanovené rozkladem MAS NMR spekter jader ^{31}P .

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	Q ²		Q ¹	
	(mol %)				δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
JCAgZn	30	30	40	0	-21	46	-4	54
JCAgW20	20	20	40	20	-24	49	-13	51
JCAgW40	10	10	40	40	-28	35	-19	65
JCW	0	0	40	60	-26	33	-15	67

Z tabulky IX. vyplývá, že u vzorku s 20 mol % počet Q² celků mírně vzroste, zatímco počet celků Q¹ mírně klesne. Při dalším růstu obsahu oxidu wolframového však dochází k poklesu relativního zastoupení celků Q² na úkor relativního zastoupení celků Q¹. To ovšem znamená, že větší vliv má vstup wolframátových skupin do strukturní sítě skla. Situace je ovšem ještě komplikovanější, vzhledem k tvorbě vazeb W-O-W, na jejichž tvorbu lze usuzovat z rozboru Ramanových spekter, jak ukazuje kap. 4.2.7.

4.2.7 Ramanova spektroskopie skel řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A)



Obr. 41: Ramanova spektra vzorků skel kompoziční řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A).

Ramanova spektra studovaných skel kompoziční řady $(30-x/2)Ag_2O-(30-x/2)ZnO-40P_2O_5-xWO_3$ (A) byla získána způsobem uvedeným v kap. 3.7. Spektrum výchozího skla $30Ag_2O.30ZnO.40P_2O_5$ svým charakterem jeví obdobné vibrační pásy jako Ramanovo spektrum skla $60Li_2O.40P_2O_5$ [33] nebo Ramanovo spektrum skla $60ZnO.40P_2O_5$ [34]. Dominantní vibrační pás 1143 cm^{-1} lze přiřadit valenční vibraci vazeb P-O v koncových vazbách strukturních celků Q^1 , stejně tak jako pás 1032 cm^{-1} [34]. Pás 694 cm^{-1} lze přiřadit symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku P-O-P mezi strukturními celky Q^2 [34]. Jejich přítomnost ve studovaném skle vyplynula z rozboru MAS NMR spekter jader ^{31}P v předchozí kapitole. Poloha tohoto pásu je posunuta ke kratším hodnotám vlnočtů v porovnání s čistě zinečnatým sklem, vzhledem k tomu, že ve studovaném skle je

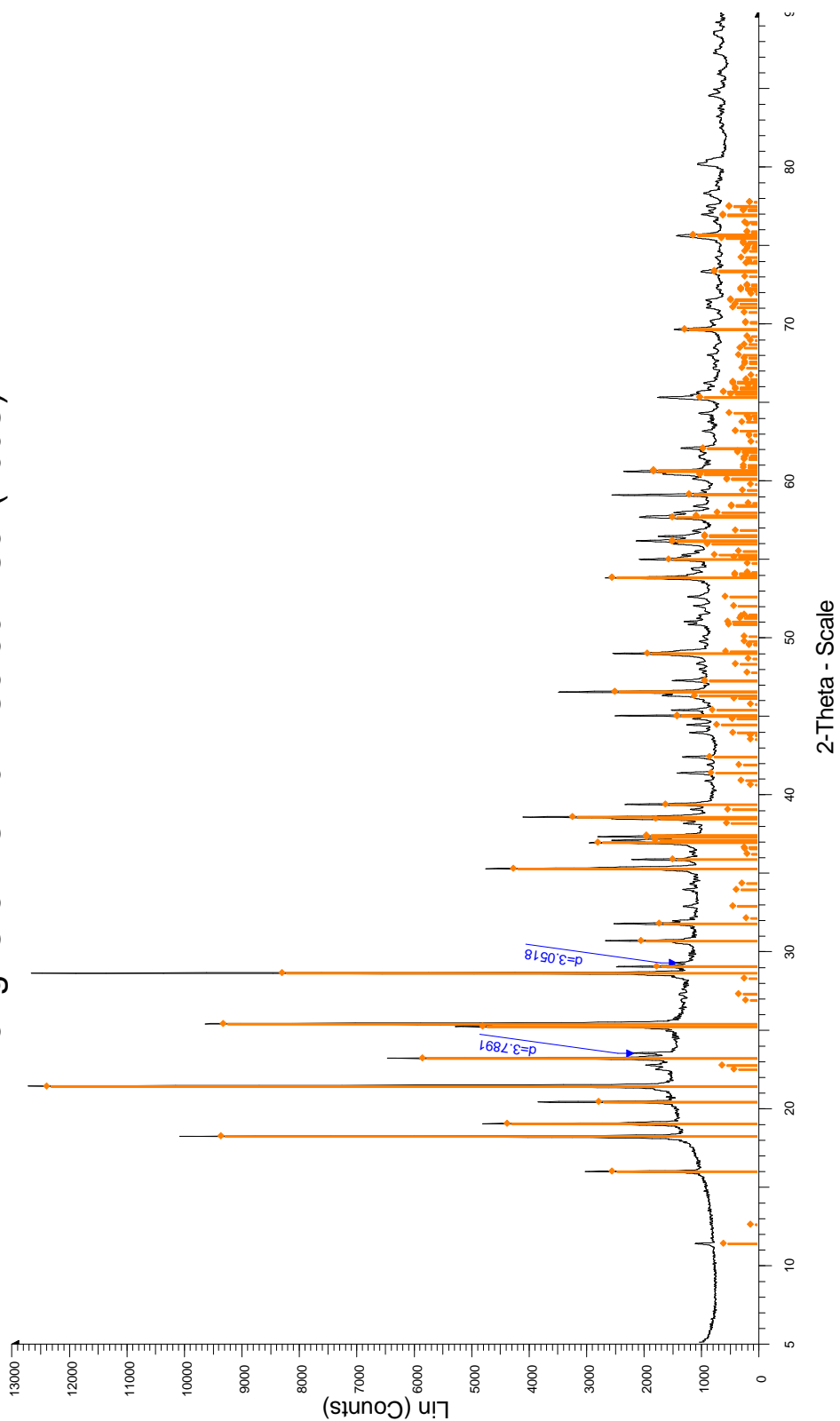
polovina zinečnatých iontů zaměněna ionty stříbrnými. Asymetrický tvar tohoto vibračního pásu lze připsat přítomnosti celků Q^1 , jejichž vibrační pás můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P mezi strukturními celky typu Q^1 , který v samotných čistě zinečnatých sklech má hodnotu 758 cm^{-1} [34].

Ramanovu spektru skla s obsahem 10 mol% WO_3 dominují nové Ramanovy pásy 936 a 870 cm^{-1} , odpovídající vibracím vazeb W-O ve wolframáto-fosfátových sklech [10]. S dalšími přídávky WO_3 se dominantní pás 936 cm^{-1} postupně posouvá k vyšším hodnotám vlnočtů až na 1001 cm^{-1} u skla $60WO_3.40P_2O_5$. Naproti tomu se v oblasti nižších vlnočtů objevují široké vibrační pásy v oblasti $650-900\text{ cm}^{-1}$, které v některých skelných wolframáto-fosfátových systémech bývají přiřazovány vibracím vazeb W-O-W [10]. Charakteristické pásy fosfátových jednotek ztrácí s rostoucím obsahem WO_3 intenzitu díky vyšší efektivitě Ramanova rozptylu wolframátovými strukturními celky než fosfátovými strukturními celky.

4.2.8 Krystalizace skla $5Ag_2O-5ZnO-40P_2O_5-50WO_3$ (A)

Při temperaci práškového vzorku skla o složení $5Ag_2O.5ZnO.40P_2O_5.50WO_3$ na 700°C po dobu 4 hodin se podařilo získat krystalickou fázi, přestože na křivce DTA nebyl patrný žádný krystalizační pík. Difraktogram tohoto vzorku je uveden na obr. 42. Porovnáním s tabelovanými daty v databázi anorganických sloučenin [35] bylo zjištěno, že nalezené difrakční čáry odpovídají sloučenině $W_2O_3(PO_4)_2$, jejíž strukturu studoval Kierkegaard [14]. Tato sloučenina má poměr $2WO_3/1P_2O_5$, tedy obsahuje 66,6 mol % WO_3 a 33,3 mol % P_2O_5 . Z toho tedy vyplývá, že část P_2O_5 spolu s kationty zinku a stříbra zůstává po krystalizaci ve skelné fázi, o čemž svědčí i obrázek získaného difraktogramu vykazující pozadí charakteristické pro amorfni látky.

5Ag₂O·5ZnO·40P₂O₅·50WO₃ (700C)



File: 22386-Ko-AgZnPW.raw - Start: 5.00509 ° - End: 89.99570 ° - Step time: 15.6 s - Temp.: 25 °C (Ro om) - Time Started: 11 s - 2-Theta: 5.00509 ° - Theta: 0.
 04-012-2243 (*) - Tungsten Oxide Phosphate - W₂(PO₄)₂O₃ - Orthorhombic - Pnma (62) - a 15.68518 - b 6.24760 - c 7.93109 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 777.205 - Y: 75.30 % - d x by: 1. - WL: 1.54

Obr. 42: Rentgenový difrakční diagram zakrytalovaného skla 5Ag₂O.5ZnO.40P₂O₅ 50WO₃.

4.3 Vlastnosti a struktura skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B)

Tato část diplomové práce je věnována studiu vlastností a termického chování skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

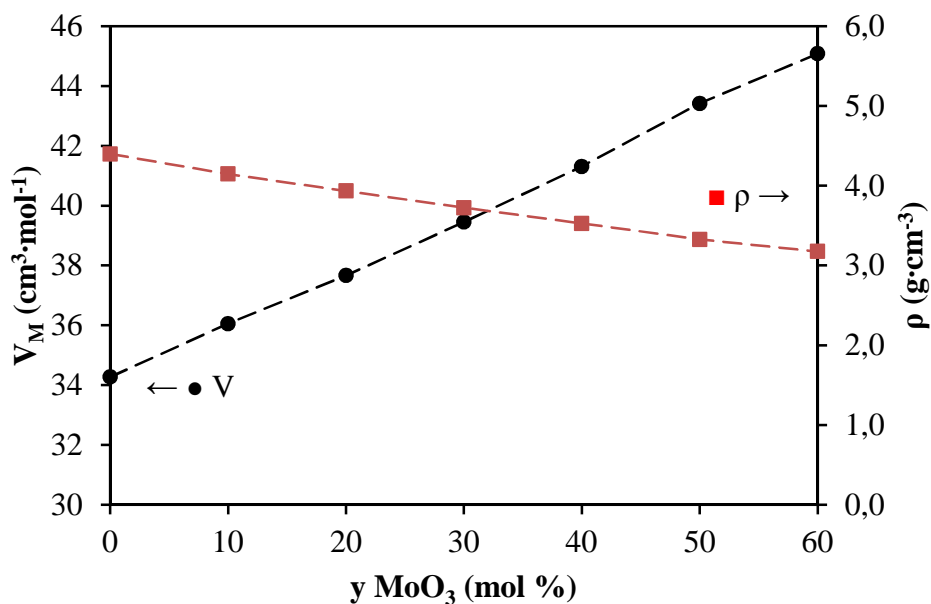
4.3.1 Měrná hmotnost a molární objem skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B)

Měrná hmotnost ρ skel a molární objem skel V_M byly stanoveny způsobem popsaným v kapitole 3.4 experimentální části této práce. Získané hodnoty obou veličin jsou uvedeny v tabulce X. Závislost těchto veličin na obsahu MoO_3 ve sklech je pak graficky znázorněna na obr. 43.

Tab. X: Střední molární hmotnost, \bar{M} , měrná hmotnost, ρ , a molární objem, V_M , skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	MoO ₃	\bar{M}	$\rho \pm 0,02$	V_M
	(mol %)				(g.mol ⁻¹)	(g.cm ⁻³)	(cm ³ .mol ⁻¹)
JCAgZn	30	30	40	0	150,73	4,40	34,3
JCAgMo10	25	25	40	10	149,49	4,15	36,1
JCAgMo20	20	20	40	20	148,20	3,94	37,7
JCAgMo30	15	15	40	30	146,94	3,72	39,5
JCAgMo40	10	10	40	40	145,67	3,53	41,3
JCAgMo50	5	5	40	50	144,41	3,33	43,4
JCMo	0	0	40	60	143,14	3,18	45,1

Na obr. 43 je vynesena závislost měrné hmotnosti skel v kompoziční řadě $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$, která klesá v rozmezí 4,40–3,18 g.cm⁻³ s rostoucím obsahem MoO_3 ve sklech, zatímco hodnota molárního objemu těchto skel roste v rozmezí 34,3–45,1 cm³.mol⁻¹. Rozhodující roli v těchto závislostech mají poloměry jednotlivých složek. Jedná se totiž o poměrně malé kationty stříbra a zinku s iontovými poloměry 1,26 Å u stříbra a 0,74 Å u zinku. Atomy molybdenu jsou vázány kovalentní vazbou na 6 atomů kyslíku v oktaedrech MoO_6 , přičemž kovalentní poloměr molybdenu činí 1,25 Å. Lze předpokládat, že strukturní síť skla bude tvořena tetraedry PO_4 a oktaedry MoO_6 , navzájem propojené můstkovými vazbami P-O-Mo [20]. Kationty Ag^+ a Zn^{2+} jsou umístěny ve strukturní síti skla a kompenzují záporný náboj na koncových atomech kyslíku.



Obr. 43: Závislost měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_M , na obsahu MoO_3 kompoziční řady skel $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

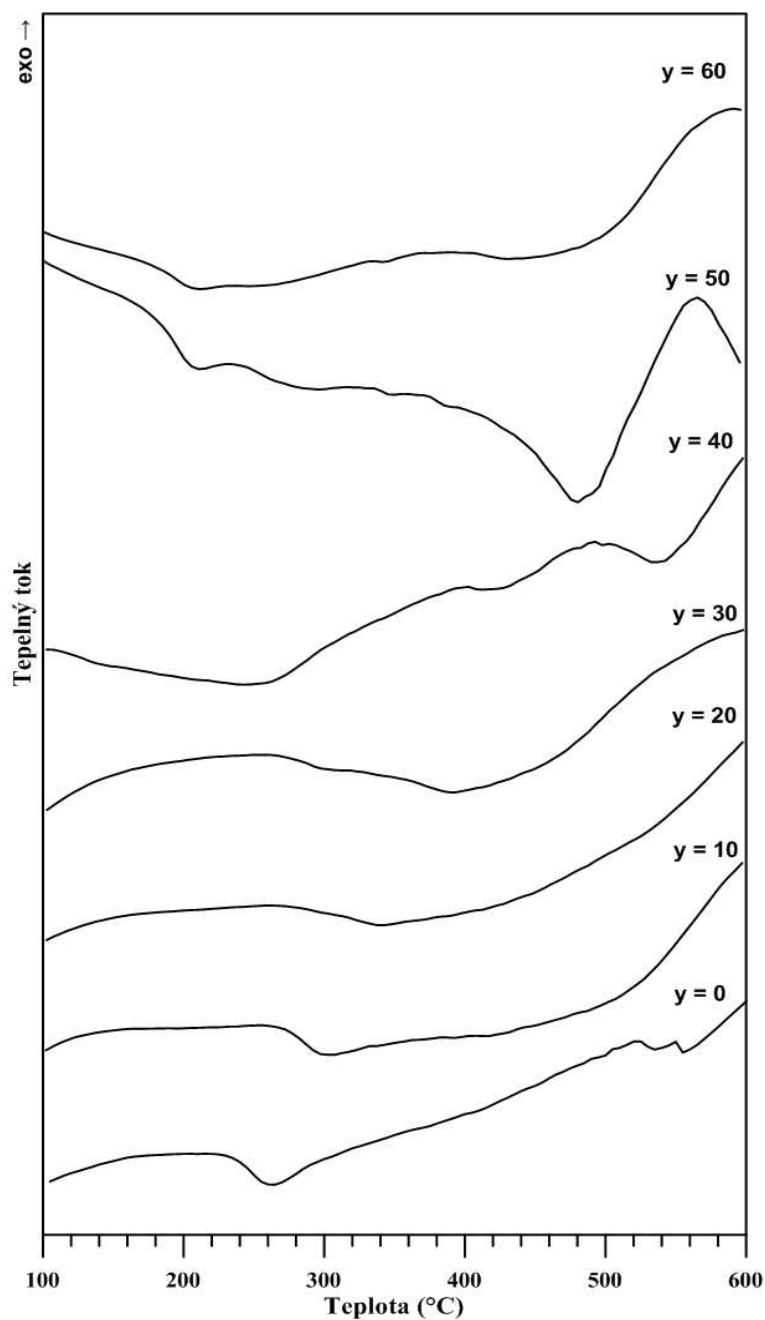
4.3.2 Diferenční termická analýza skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B)

Způsobem popsaným v experimentální části (kap. 3.6.2) byly získány křivky diferenční termické analýzy uvedené na obr. 43. Na těchto křivkách nebyly zjištěny žádné výrazné exothermní píky, které by odpovídaly krystalizaci studovaných skel, což znamená, že tato skla jsou relativně termicky stabilní. Na několika vzorcích byla testována krystalizace v teplotní oblasti 600-700°C. Po dobu 2-3 hodin byly práškové vzorky skel temperovány při dané teplotě. Následně byla provedena rentgenová difrakční analýza temperovaného vzorku, která však neukázala na přítomnost krystalické fáze.

Tab. XI. Hodnoty teploty skelné transformace, T_g , odečtené z křivek DTA jako „onset“ (o) a „midpoint“ (m) u vzorků skel řady jako (o) a T_g (m) kompoziční řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	MoO ₃	T _g (o) ± 3	T _g (m) ± 3
	(mol %)				°C	
JCAgZn	30	30	40	0	235	248
JCAgMo10	25	25	40	10	272	285
JCAgMo20	20	20	40	20	315	325
JCAgMo30	15	15	40	30	342	365
JCAgMo40	10	10	40	40	403	412
JCAgMo50	5	5	40	50	442	458
JCMo	0	0	40	60	-	-

Na získaných termoanalytických křivkách bylo obtížné nalézt jednoznačně změnu tepelné kapacity vzorku v oblasti skelné transformace. Pro nalezení oblasti skelné transformace bylo využito křivek získaných ze žárového mikroskopu, kde k deformaci tvaru vzorku, v důsledku snížení viskozity skla, dochází v blízkosti dilatometrické teploty tečení. Bylo rovněž přihlédnuto k hodnotám získaným z dilatometrických křivek a tímto způsobem byly z DTA křivek vyhodnoceny hodnoty skelné transformace T_g uvedené v tabulce XI. Z DTA křivky od vzorku s $y = 60$ nebylo možné hodnotu T_g odečíst.



Obr. 44: Termoanalytické křivky kompoziční řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).

4.3.3 Žárová mikroskopie skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B)

Podle postupu, uvedeného v kapitole 3.6.3 experimentální části byly získány křivky žárové mikroskopie. Na obr. 45 jsou vyneseny křivky udávající výšku vzorku a průmět plochy vzorku získané od skel řady (B). K první změně těchto veličin dochází nad teplotou skelné transformace, tedy někde v oblasti dilatometrické teploty měknutí. Předchozí experimenty na sklech ukázaly, že extrapolovaná hodnota teploty deformace tvaru vzorku (lze ji odečíst jak ze závislosti výšky vzorku nebo průmětu plochy vzorku na teplotě) se pohybuje obvykle 20-30°C nad hodnotou T_g . Z obrázku 45 je patrné, že s rostoucím obsahem MoO_3 poměrně pravidelně narůstá teplota skelné transformace. Hodnoty odpovídají hodnotám získaným z diferenční termické analýzy i těm z dilatometrických křivek.

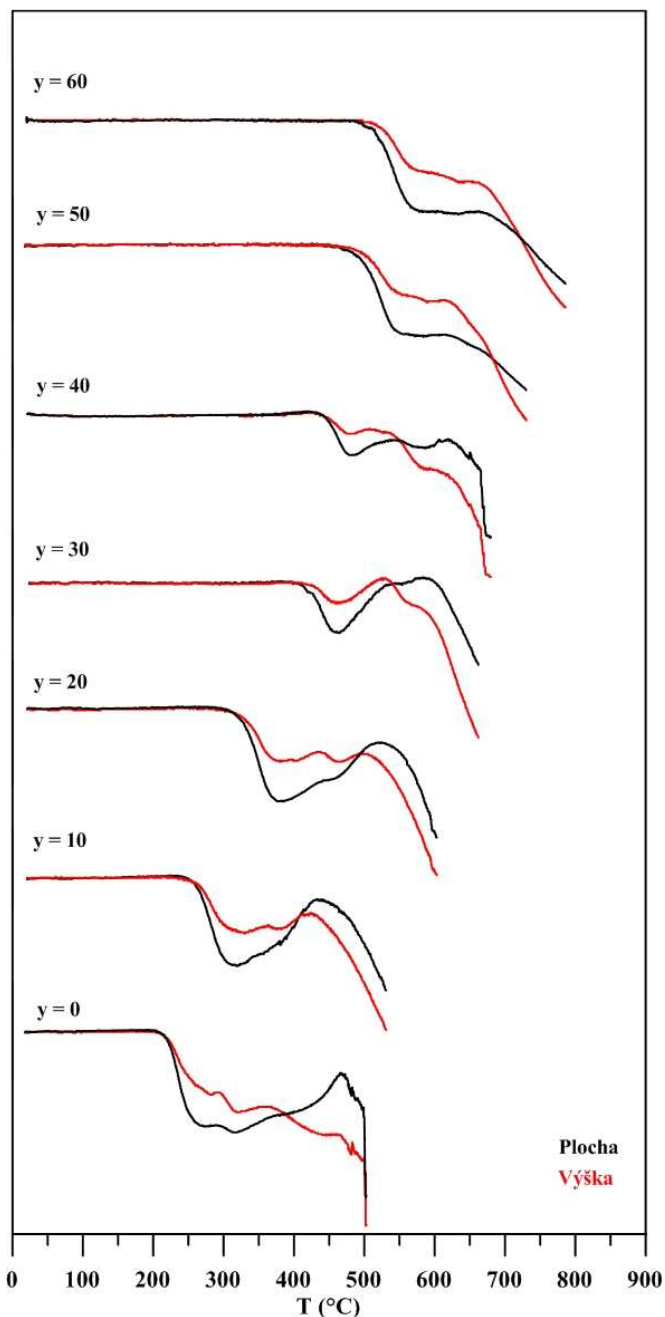
Tab. XII: Extrapolované hodnoty T_{def} křivek žárového mikroskopu a teploty skelné transformace získané z dilatometrických měření kompoziční řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	WO ₃	T _{def} ± 5	T _g ± 2
	(mol %)				°C	
JCAgZn	30	30	40	0	215	255
JCAgMo10	25	25	40	10	255	288
JCAgMo20	20	20	40	20	320	346
JCAgMo30	15	15	40	30	425	402
JCAgMo40	10	10	40	40	450	438
JCAgMo50	5	5	40	50	500	499
JCMo	0	0	40	60	515	532

Předchozí experimenty na sklech ukázaly, že extrapolovaná hodnota teploty deformace tvaru vzorku, T_{def} , při které dochází k výraznému poklesu hodnot výšky vzorku, v , i plochy průmětu vzorku A , se pohybuje obvykle 20-30°C nad hodnotou T_g . Tuto teplotu lze odečíst jak ze závislosti výšky vzorku nebo průmětu plochy vzorku na teplotě jako extrapolovaný bod poklesu obou hodnot. Takto získaná hodnota T_{def} , je uvedena pro studovanou řadu skel v tabulce XII. Z hodnot uvedených v tabulce XII je zřejmé, že hodnota T_g výrazně roste s růstem obsahu MoO_3 ve vzorcích skel, což je v dobré shodě jak s výsledky diferenční termické analýzy, tak s hodnotou T_g určenou z dilatometrických měření a uvedenou rovněž v tabulce XII. Porovnání obou hodnot uvedených v tabulce XII ukazuje, že v případě studovaných skel jsou rozdíly T_g-T_{def} u některých vzorků značně vyšší. Dilatometrická měření ukazují, že tyto rozdíly by mohly souviset i s pozorovanými

diferencemi mezi hodnotami dilatometrické teploty měknutí T_d a teplotou skelné transformace T_g , uvedenými v tabulce XIII.

Průběh křivek žárové mikroskopie nad teplotou T_g nenasvědčuje tomu, že by u vzorků docházelo k výraznější krystalizaci. U vzorků s 50 a 60 mol % MoO_3 pak sledujeme postupný pokles výšky i plochy průmětu, což nasvědčuje postupnému roztékání vzorku při klesající viskozitě skelné taveniny.



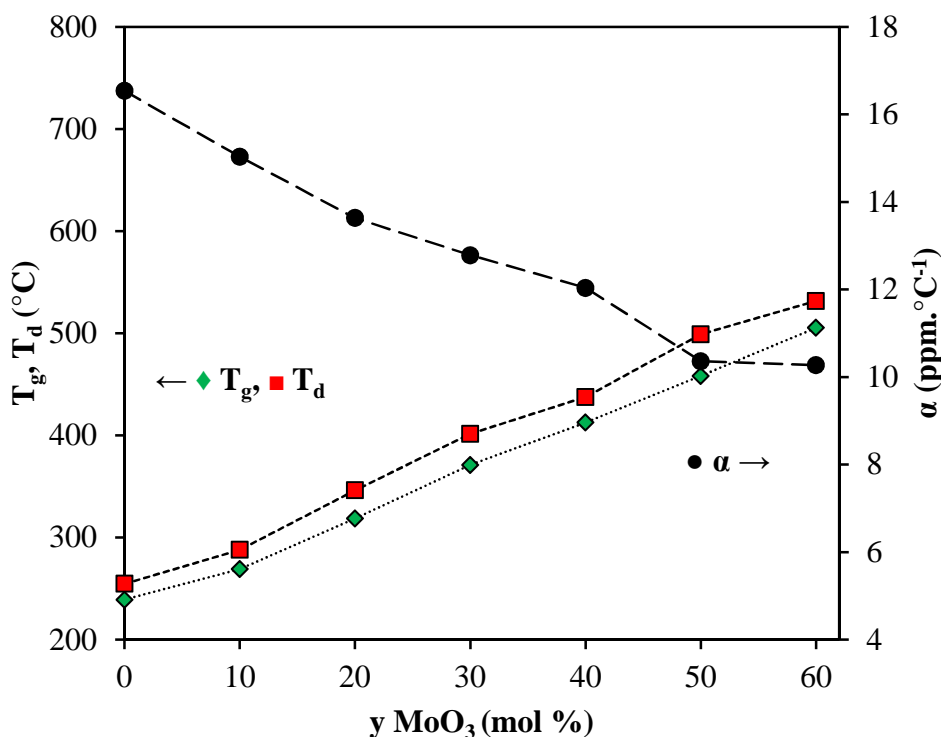
Obr. 45. Křivky žárové mikroskopie skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

4.3.4 Dilatometrie skel řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B)

Dilatometrická měření byla provedena podle postupu popsaného v kapitole 3.6.1 experimentální části. Získané křivky byly vyhodnoceny v softwaru Proteus Analysis, získané hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a hodnoty koeficientu lineární teplotní roztažnosti α v teplotním rozmezí 100 – 200°C, jsou uvedeny v tabulce XIII.

Tab. XIII: Dilatometrické hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a koeficientu teplotní roztažnosti, α , v kompoziční řadě $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	MO ₃	T _g ± 2	T _d ± 2	α ± 0,5
	(mol %)				°C		ppm·°C ⁻¹
JCAgZn	30	30	40	0	239	255	16,5
JCAgMo10	25	25	40	10	269	288	15,0
JCAgMo20	20	20	40	20	319	346	13,6
JCAgMo30	15	15	40	30	371	402	12,8
JCAgMo40	10	10	40	40	413	438	12,0
JCAgMo50	5	5	40	50	458	499	10,4
JCMo	0	0	40	60	506	532	10,3



Obr. 46: Závislosti teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a koeficientu teplotní roztažnosti, α , na obsahu MoO_3 v kompoziční řadě $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).

Závislosti hodnot T_g , T_d a α v závislosti na rostoucím obsahu MoO_3 ve sklech kompoziční řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B) jsou vyneseny na obr. 45. Z tohoto grafu lze pozorovat pravidelný nárůst jak teploty skelné transformace T_g , v rozsahu 239-506°C, tak i dilatometrické teploty měknutí, T_d , v rozsahu 255-532°C, s rostoucím obsahem MoO_3 ve skle. Koeficient teplotní roztažnosti α naopak stejně pravidelně klesá v rozsahu 16,5-10,3 ppm \cdot °C $^{-1}$.

4.3.5 Chemická odolnost skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B)

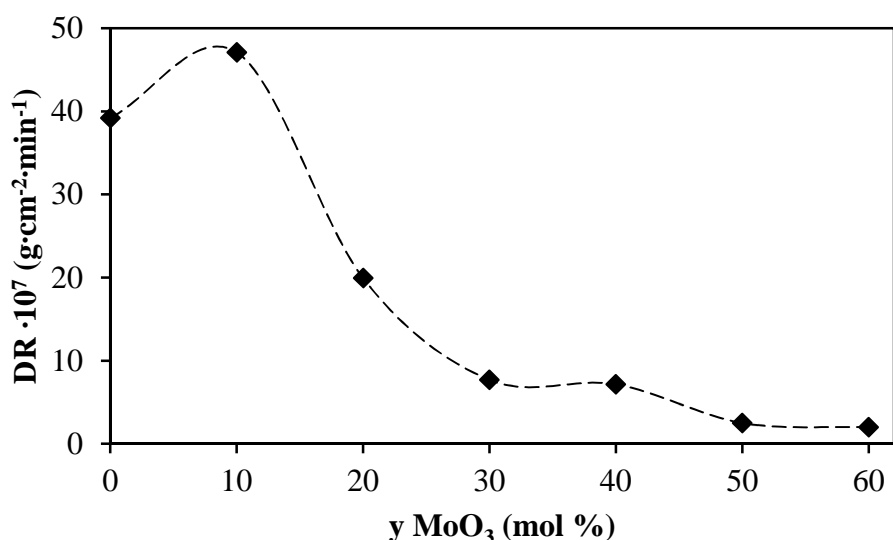
Chemická odolnost skel byla stanovena postupem popsaným v kapitole 3.5 experimentální části. Tato vlastnost byla posuzována z hodnoty rychlosti rozpouštění skelných vzorků v destilované vodě DR (dissolution rate), která byla stanovena pomocí vztahu (5). Získané hodnoty DR jsou uvedeny v tab. XIV, kde m_v je hmotnost krychličky skla před interakcí s destilovanou vodou, m_{rv} je hmotnost krychličky skla po 48 hodinách interakce s destilovanou vodou, Δm je úbytek hmotnosti krychličky po interakci s vodou, A je plocha povrchu krychličky a DR je vypočtená rychlost rozpouštění vypočtená ze vzorce (5).

Tab. XIV: Rychlost rozpouštění DR vzorků skel kompoziční řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

Vzorek	MoO_3	m_v	m_{rv}	Δm	A	$\text{DR} \cdot 10^7 \pm 0,5$
	(mol %)	(g)			(cm 2)	(g \cdot cm $^{-2}$ \cdot min $^{-1}$)
JCAgZn	0	0,8792	0,8549	0,0243	2,15	39,2
JCAgMo10	10	0,5362	0,5141	0,0221	1,63	47,1
JCAgMo20	20	0,5758	0,5657	0,0101	1,76	19,9
JCAgMo30	30	0,5240	0,5202	0,0038	1,71	7,7
JCAgMo40	40	0,4546	0,4513	0,0033	1,60	7,2
JCAgMo50	50	0,5020	0,5006	0,0014	1,95	2,5
JCMo	60	0,4887	0,4876	0,0011	1,92	2,0

Jak je patrné z tabulky XIV, hodnoty rychlosti rozpouštění jsou velmi nízké, úbytky hmotnosti skelných vzorků po 48 hodinách kontaktu s destilovanou vodou se pohybovaly v řádech desítek až jednotek miligramu, takže hodnoty DR se pohybovaly v rozmezí 3,9x10 $^{-6}$ až 2,0x10 $^{-7}$ g \cdot cm $^{-2}$ \cdot min $^{-1}$. Závislost hodnoty DR na složení skel uvedená na obr. 47 ukazuje minimum pro vzorky skel s obsahem 50-60 mol % MoO_3 . Z této závislosti lze usuzovat, že se zvyšujícím obsahem MoO_3 ve sklech poměrně patrně roste chemická

odolnost skel. Naproti tomu se vliv kationtů stříbrných na zlepšení chemické odolnosti v této kompoziční řadě (B) příliš neprojevil.



Obr. 47: Závislosti rychlosti rozpouštění, DR, skel $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B) na obsahu oxidu molybdenového.

4.3.6 Tvorba nižších oxidačních stavů atomů molybdenu ve sklech kompoziční řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B)

Jak je uvedeno v kap. 2.6 v některých fosfátových sklech dochází k částečné redukci šestimocného molybdenu Mo^{6+} na molybden pětimocný Mo^{5+} , jehož přítomnost ve sklech se projevuje modrou barvou skel. Proto byly metodou elektronové paramagnetické rezonance určeny koncentrace těchto iontů ve studované řadě skel. Získané hodnoty poměru počtu pětimocných atomů molybdenu k celkovému počtu atomu molybdenu, Mo^{5+}/Mo^{tot} , jsou uvedeny v tab. XV.

Tab. XV: Hodnoty poměru počtu pětimocných atomů molybdenu k celkovému počtu atomu molybdenu, Mo^{5+}/Mo^{tot} , ve sklech řady $(30-y/2)Ag_2O-(30-y/2)ZnO-40P_2O_5-yMoO_3$ (B).

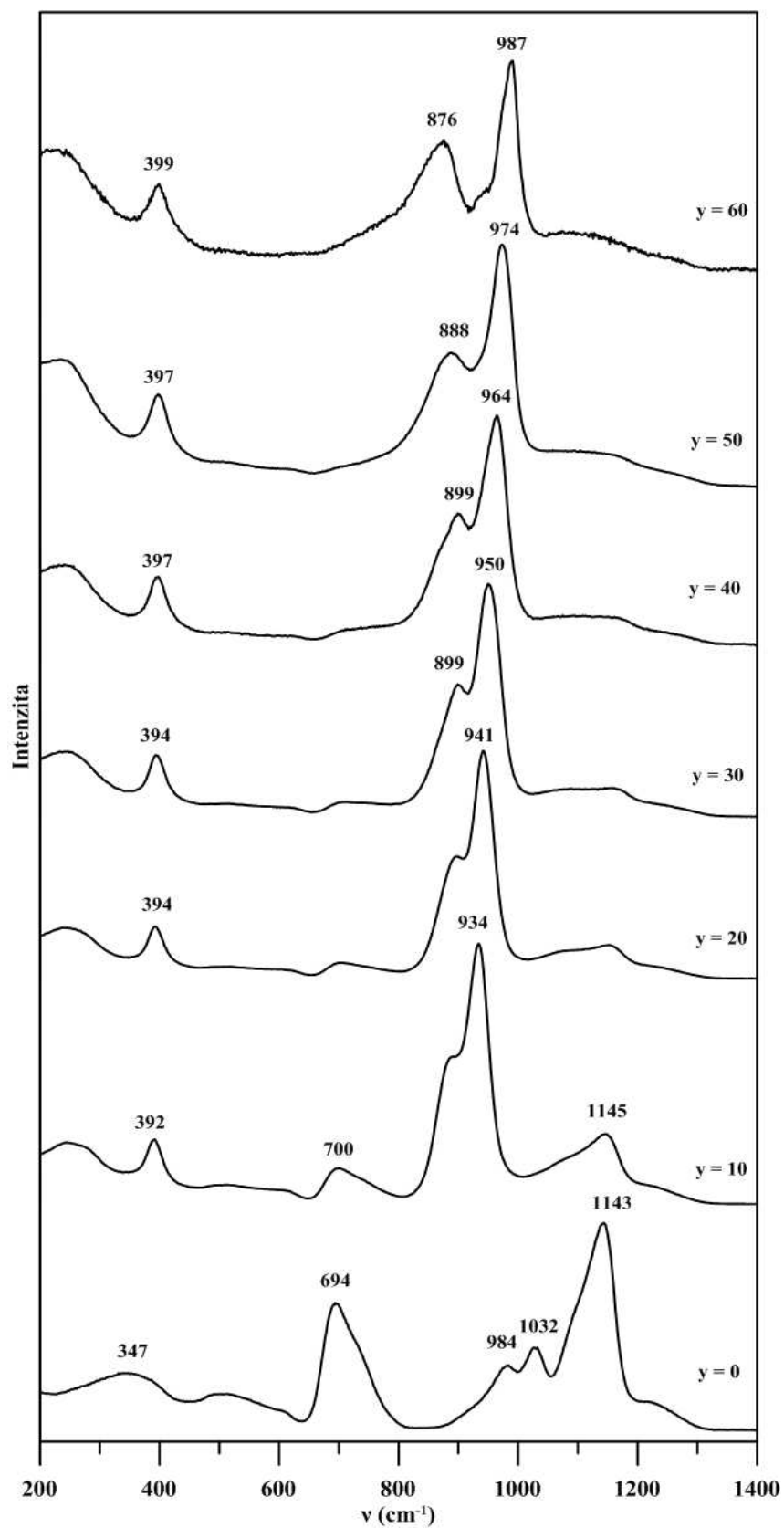
Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	MO ₃	M	Mo ⁵⁺	Mo ^{tot}	Mo ⁵⁺ /Mo ^{tot}
	(mol %)				(g mol ⁻¹)	(spin/g)	(At/g)	(%)
JCAgZn	30	30	40	0	150.73	-	-	-
JCAgMo10	25	25	40	10	149.49	1.16x10 ¹⁹	4.03x10 ²⁰	2.88
JCAgMo20	20	20	40	20	148.20	3.35x10 ¹⁹	8.13x10 ²⁰	4.12
JCAgMo30	15	15	40	30	146.94	7.02x10 ¹⁹	1.23x10 ²¹	5.71
JCAgMo40	10	10	40	40	145.67	1.59x10 ²⁰	1.65x10 ²¹	9.61
JCAgMo50	5	5	40	50	144.40	3.15x10 ²⁰	2.09x10 ²¹	15.07

Z uvedené tabulky vyplývá, že poměr $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{\text{tot}}$ roste s růstem obsahu oxidu molybdenového ve skle z hodnoty 2,88 % u skla s 10 mol % MoO_3 až na 15,07% u skla s 50 mol % MoO_3 . Jedním z možných důvodů tohoto nárůstu koncentrace pětimocného molybdenu je úbytek Ag_2O a ZnO , které při disociaci odevzdávají anionty O^{2-} do strukturní sítě skla a tyto anionty poskytují elektrony do orbitalů molybdenu a tím stabilizují vyšší mocenství molybdenu ve sklech.

4.3.6 Ramanova spektra skel řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B)

Ramanova spektra studovaných skel kompoziční řady $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B) byla získána způsobem uvedeným v kap. 3.7. Spektrum výchozího skla stejně jako u skel řady (A) obsahuje dominantní vibrační pás 1143 cm^{-1} , který lze přiřadit valenční vibraci vazeb P-O v koncových vazbách strukturních celků Q^1 , stejně tak jako pás 1032 cm^{-1} [34]. Pás 694 cm^{-1} lze přiřadit symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku P-O-P mezi strukturními celky Q^2 [34]. Asymetrický tvar tohoto vibračního pásu lze připsat přítomnosti celků Q^1 , jejichž vibrační pás můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P mezi strukturními celky typu Q^1 , který v samotných čistě zinečnatých sklech má hodnotu 758 cm^{-1} [34].

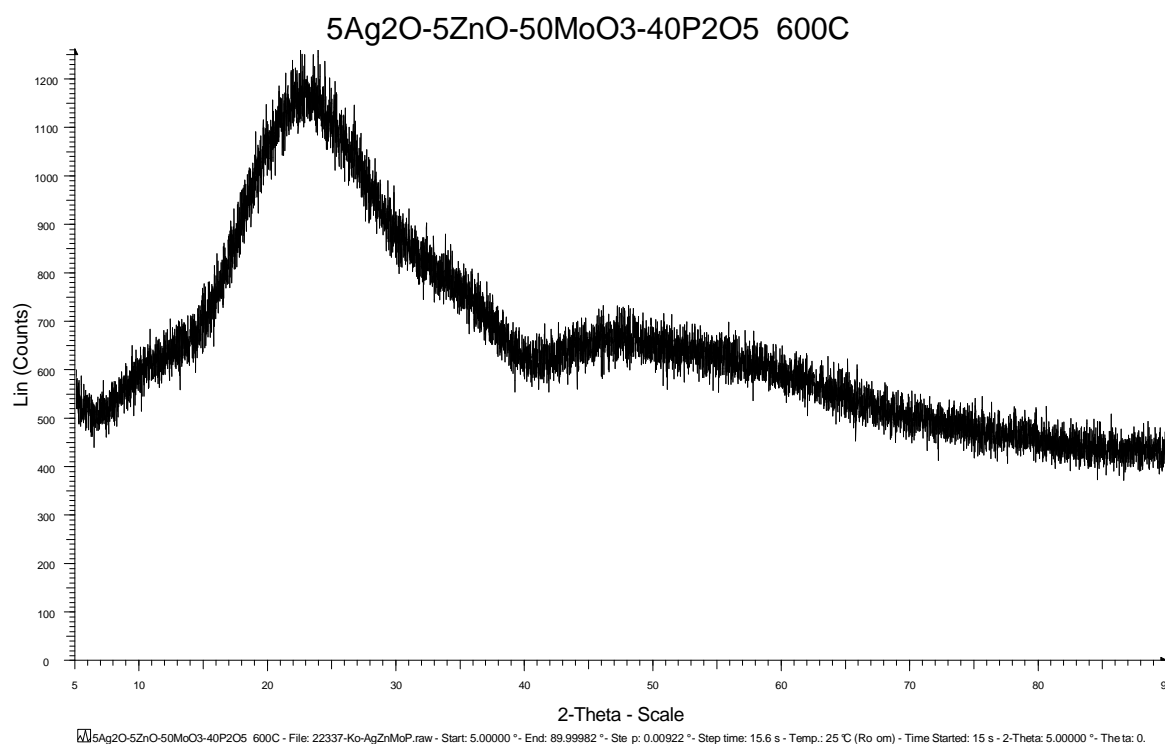
Ramanovu spektru skla s obsahem 10 mol% MoO_3 dominují nové Ramanovy pásy 934 a jeho rameno při $\sim 875\text{ cm}^{-1}$, odpovídající vibracím vazeb Mo-O v molybdáto-fosfátových sklech [20]. S dalšími přídávky MoO_3 se dominantní pás 936 cm^{-1} postupně posouvá k vyšším hodnotám vlnočtu až na 987 cm^{-1} u skla $60\text{MoO}_3.40\text{P}_2\text{O}_5$. Slabší sousední pás svou polohu příliš nemění a u skla s $y = 60$ jeho vrchol má hodnotu 878 cm^{-1} . Středně silný vibrační pás $392-399\text{ cm}^{-1}$ bývá přiřazován vibracím můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-Mo [20]. Obdobně jako u wolframáto-fosfátových skel charakteristické pásy fosfátových jednotek ztrácí s rostoucím obsahem MoO_3 intenzitu díky vyšší efektivitě Ramanova rozptylu wolframátovými strukturními celky než fosfátovými strukturními celky, takže z Ramanových spekter skel s $y = 30-60$ mol % MoO_3 již nelze získat nějakou informaci o fosfátových strukturních celcích. Pás 876 cm^{-1} bývá připisován vibracím vazeb Mo-O-Mo propojujícím navzájem oktaedry MoO_6 , vytvářené atomy molybdenu v těchto sklech [21].



Obr. 48: Ramanova spektra vzorků skel kompoziční řady $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (B).

4.3.7 Krystalizace skla $5\text{Ag}_2\text{O}-5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-50\text{MoO}_3$ (B)

Na termoanalytické křivce vzorku $5\text{Ag}_2\text{O}-5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-50\text{MoO}_3$ (obr. 44) lze pozorovat pík, který bývá přisuzován oblasti vzniku krystalické fáze, proto byl práškový vzorek tohoto skla temperován po dobu 3 hodin při teplotě 600°C v platinovém kelímku. Zahřívání prášku tohoto skla mělo však za následek slinutí do souvislého bloku skelné fáze bez krystalizace, jak prokázal difraktogram (obr. 49) získaný po analýze vzorku ochlazeného na pokojovou teplotu.



Obr. 49: Rentgenový difrakční diagram temperovaného vzorku skla $5\text{Ag}_2\text{O}.5\text{ZnO}.40\text{P}_2\text{O}_5$ 50MoO_3 .

4.4 Charakterizace skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C)

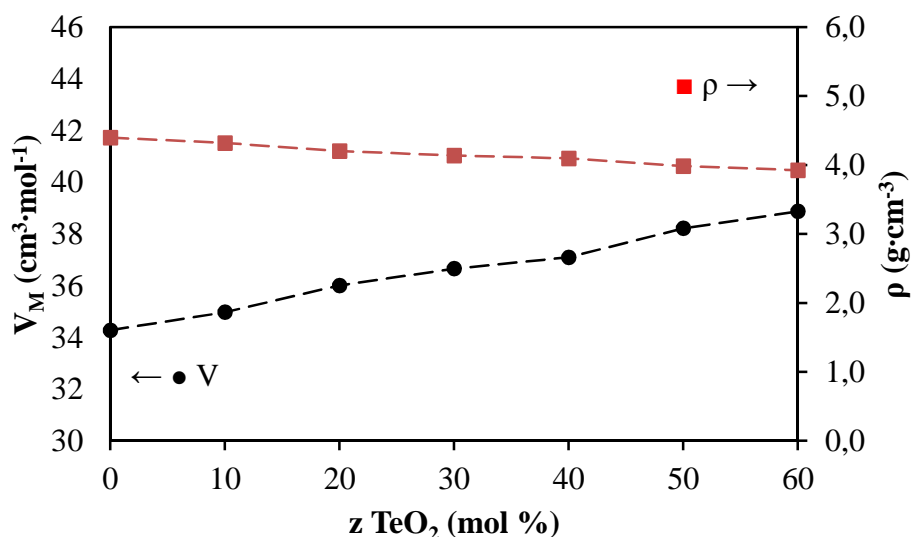
Tato část diplomové práce je věnována studiu vlastností a termického chování skel řady: $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

4.4.1 Měrná hmotnost a molární objem skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C)

Měrná hmotnost ρ skel a molární objem skel V_M byly stanoveny způsobem popsaným v kapitole 3.4 experimentální části této práce. Získané hodnoty obou veličin jsou uvedeny v tabulce XVI. Závislost těchto veličin na obsahu TeO_2 ve sklech je pak graficky znázorněna na obr. 50.

Tab. XVI: Střední molární hmotnost, \bar{M} , měrná hmotnost, ρ , a molární objem, V_M , skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	TeO ₂	\bar{M}	$\rho \pm 0,02$	V_M
	(mol %)				(g.mol ⁻¹)	(g.cm ⁻³)	(cm ³ .mol ⁻¹)
JCAgZn	30	30	40	0	150,73	4,40	34,3
JCAgTe10	25	25	40	10	151,03	4,32	35,0
JCAgTe20	20	20	40	20	151,33	4,20	36,0
JCAgTe30	15	15	40	30	151,63	4,14	36,7
JCAgTe40	10	10	40	40	151,94	4,10	37,1
JCAgTe50	5	5	40	50	152,24	3,98	38,2
JCTe	0	0	40	60	152,54	3,92	38,9



Obr. 50: Závislost měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_M , na obsahu TeO_2 kompoziční řady skel $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

Na obr. 50 je vynesena závislost měrné hmotnosti skel v kompoziční řadě $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C), která v rozmezí 0-60 mol % TeO_2 mírně klesá s růstem obsahu oxidu tellurického ve sklech v rozmezí 4,40-3,91 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zatímco molární objem těchto skel roste z hodnoty 34,3 až na 38,9 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Rozhodující roli v těchto závislostech, stejně jako u předchozích řad s oxidem wolframovým a molybdenovým, mají poloměry jednotlivých složek. Malé kationty stříbra (1,26 Å) a zinku (0,74 Å) vázané iontovými vazbami ke koncovým atomům kyslíkům vyplňují volné prostory ve strukturní síti tvořené tetraedry PO_4 a strukturními celky vytvářenými poměrně objemnými atomy telluru s kovalentním poloměrem 1,36 Å. V důsledku růstu počtu tellurátových strukturních celků roste i molární objem skel této řady. Stejně jako u předchozí řady skel jsou kationty Ag^+ a Zn^{2+} umístěny ve strukturní síti skla a kompenzují záporný náboj na koncových atomech kyslíku.

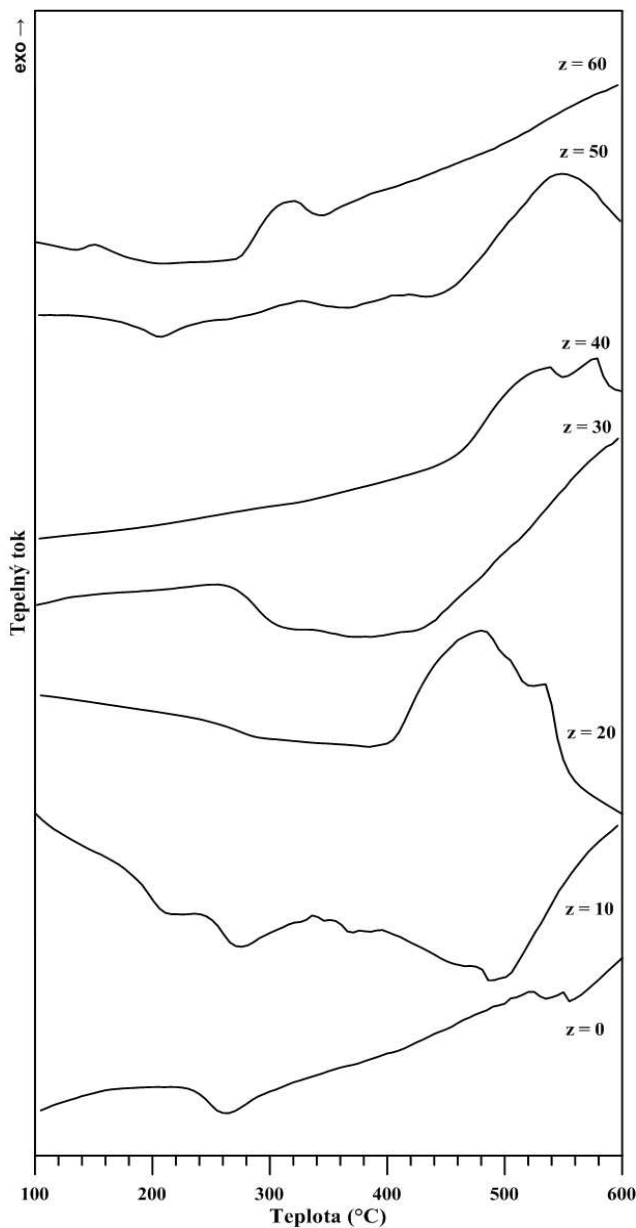
4.4.2 Diferenční termická analýza skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C)

Tab. XVII. Hodnoty teploty skelné transformace, T_g , odečtené z křivek DTA jako „onset“ (o) a „midpoint“ (m) u vzorků skel kompoziční řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	TeO ₂	T _g (o) ± 3	T _g (m) ± 3
	(mol %)				°C	
JCAgZn	30	30	40	0	235	248
JCAgTe10	25	25	40	10	253	259
JCAgTe20	20	20	40	20	254	271
JCAgTe30	15	15	40	30	274	286
JCAgTe40	10	10	40	40	-	-
JCAgTe50	5	5	40	50	-	-
JCTe	0	0	40	60	-	-

Způsobem popsaným v experimentální části (kap. 3.6.2) byly získány křivky diferenční termické analýzy uvedené na obr. 51. Problémem u těchto skel byla poměrně malá termická stabilita, nízké teploty skelné transformace a těkavost oxidu tellurického. To vše se negativně projevovalo jak na křivkách DTA, tak na měření žárové mikroskopie. Stejně tak jako u skel řad předchozích bylo obtížné na křivkách DTA nalézt jednoznačně změnu tepelné kapacity vzorku v oblasti skelné transformace. Pro nalezení oblasti skelné transformace bylo i zde využito křivek získaných ze žárového mikroskopu, kde k deformaci tvaru vzorku, v důsledku snížení viskozity skla, dochází v blízkosti

dilatometrické teploty tečení. Bylo rovněž přihlédnuto k hodnotám získaným z dilatometrických křivek a tímto způsobem byly z DTA křivek vyhodnoceny hodnoty skelné transformace T_g u vzorků s obsahem $z = 0-30$ mol % TeO_2 , uvedené v tabulce XVII. Z DTA křivek od vzorku se $z = 40-60$ nebylo možné hodnotu T_g odečíst.

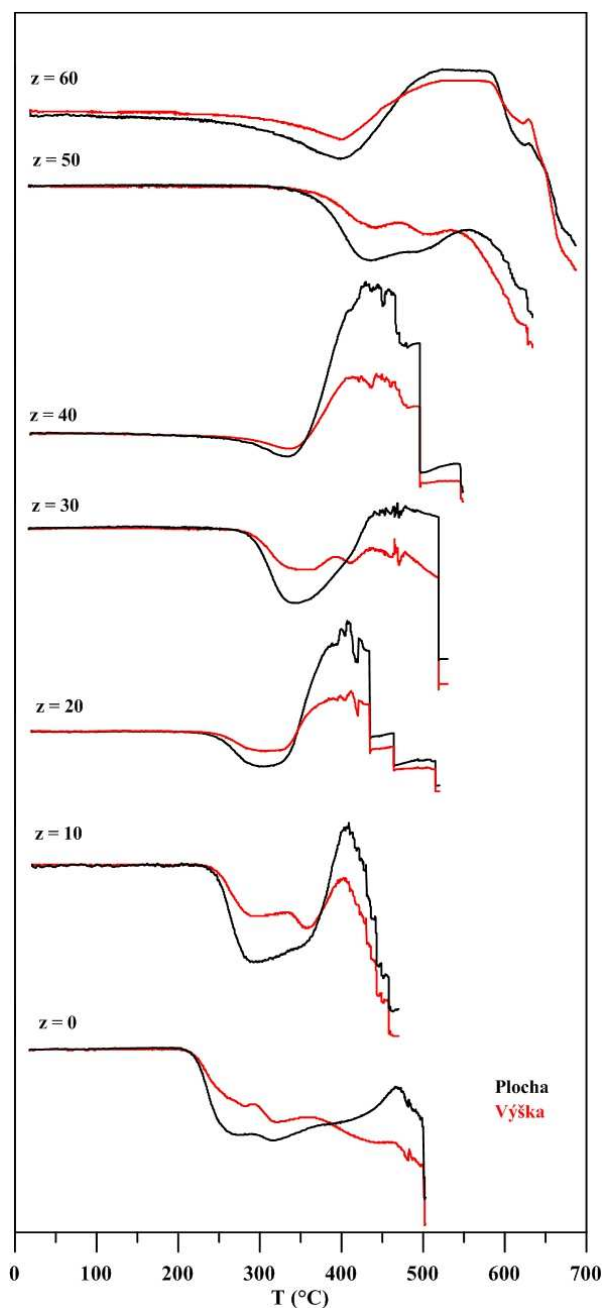


Obr. 51: Termoanalytické křivky skel kompoziční řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

4.4.3 Žárová mikroskopie skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C)

Podle postupu, uvedeného v kapitole 3.6.3 experimentální části, byly získány křivky žárové mikroskopie. Na obr. 52 jsou vyneseny křivky udávající výšku vzorku a průmět plochy vzorku získané od skel řady (C). K první změně těchto veličin dochází nad teplotou skelné transformace, tedy někde v oblasti dilatometrické teploty měknutí. Tak jako u skel

předchozí řady byla extrapolovaná hodnota teploty deformace tvaru vzorku používána pro hledání oblasti skelné transformace ve studovaných sklech. Z obrázku 52 lze usoudit na to, že v těchto sklech u vzorků skel s obsahem 0-30 mol % TeO_2 se bude hodnota T_g s růstem obsahu TeO_2 zvyšovat jen málo. Extrémní nárůsty hodnot výšky vzorku a plochy průmětu vzorku u vzorků skel s obsahem 10-40 mol % TeO_2 byly nezvyklé a zjistilo se, že jejich příčinou je těkavost oxidu telluričitého, resp. vysoká tenze jeho par, která vedla k tomu, že pod kapalnou taveninou s poměrně vysokou viskozitou byla uzavřena plynná fáze expandující pod slupkou tvořenou taveninou s vysokým povrchovým napětím.



Obr. 52: Křivky žárové mikroskopie skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

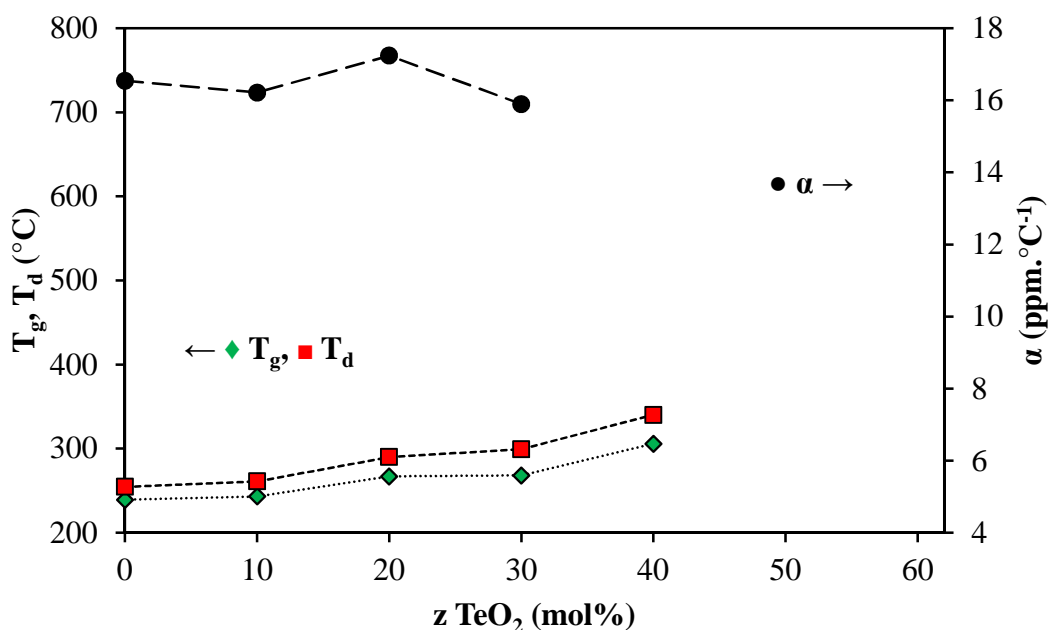
4.4.4 Dilatometrie skel řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C)

Dilatometrická měření byla provedena podle postupu popsaného v kapitole 3.6.1 experimentální části. Získané křivky byly vyhodnoceny v softwaru Proteus Analysis, získané hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a hodnoty koeficientu lineární teplotní roztažnosti α v teplotním rozmezí 100–200°C, jsou uvedeny v tabulce XVIII.

Tab. XVIII: Hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d , a koeficientu teplotní roztažnosti, α , skel v kompoziční řadě $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).

Vzorek	Ag ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	TeO ₂	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$	$\alpha \pm 0,5$
	(mol %)				°C		ppm·°C ⁻¹
JCAgZn	30	30	40	0	239	255	16,5
JCAgTe10	25	25	40	10	243	261	16,2
JCAgTe20	20	20	40	20	267	290	17,2
JCAgTe30	15	15	40	30	268	299	15,9
JCAgTe40	10	10	40	40	306	340	-
JCAgTe50	5	5	40	50	-	-	-
JCTe	0	0	40	60	-	-	-

Závislosti hodnot teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a hodnoty koeficientu lineární teplotní roztažnosti na rostoucím obsahu TeO₂ ve sklech kompoziční řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C) jsou graficky znázorněny na obr. 53. Na tomto obrázku lze pozorovat mírný nárůst jak teploty skelné transformace T_g , v rozmezí 239–306°C, tak i dilatometrické teploty měknutí, T_d , v rozmezí 255–340°C s rostoucím obsahem TeO₂ ve sklech. Koeficient teplotní roztažnosti α se příliš nemění, získané hodnoty se pohybují v intervalu 16,5–15,9 ppm·°C⁻¹. Vzhledem k tepelné nestabilitě vzorků větším obsahem TeO₂ bylo možné provést dilatometrická měření pouze u vzorků s obsahem do 40 mol % TeO₂. Skla s vyšším obsahem TeO₂, podrobená dilatometrickým termickým analýzám černají, což může být pravděpodobně způsobeno redukcí telluru, protože obsah stříbra ve sklech s vysokým obsahem TeO₂ klesá.



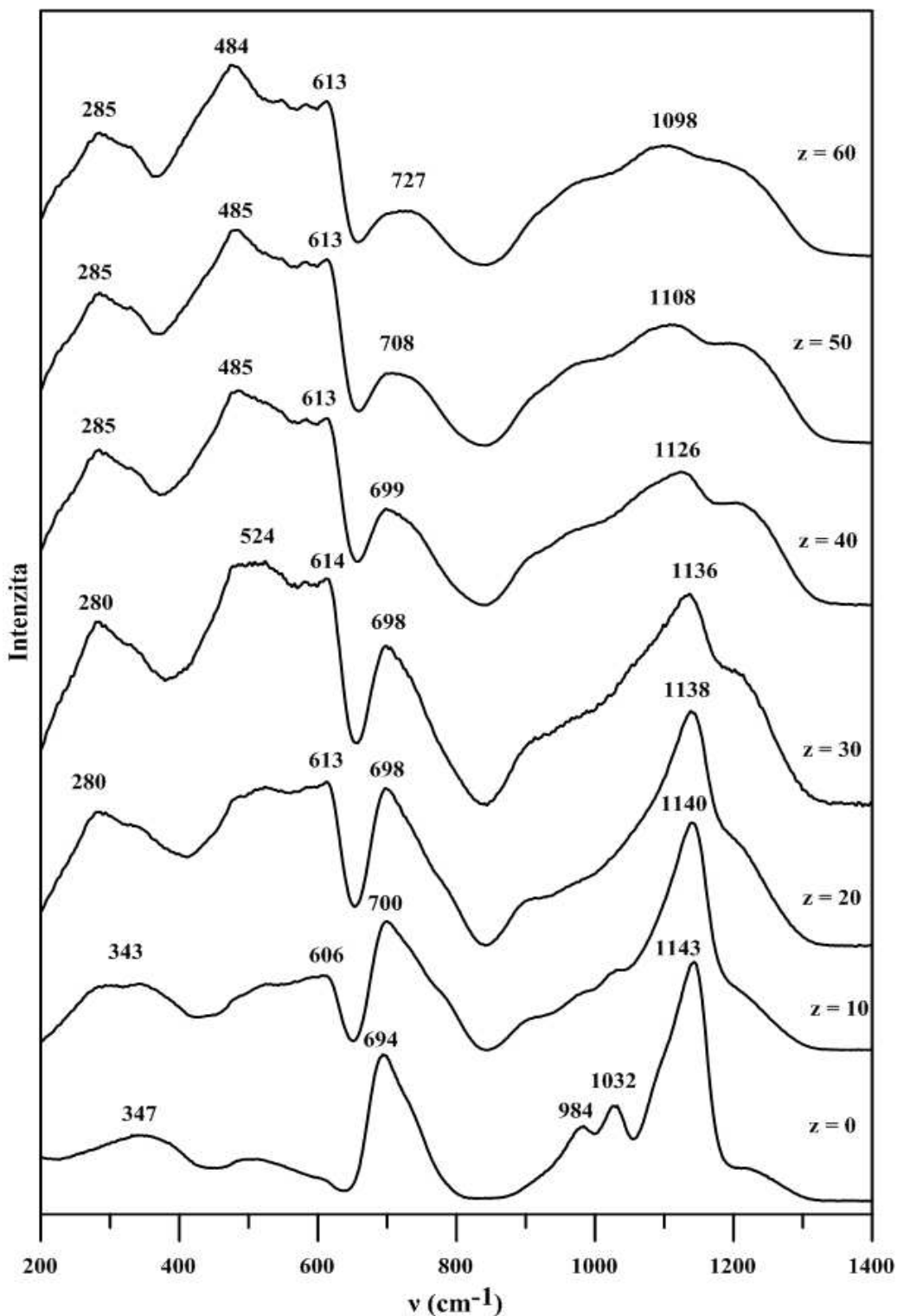
Obr. 53: Závislosti teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d a koeficientu teplotní roztažnosti, α , na obsahu TeO_2 v kompoziční řadě $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C).

4.4.5 Chemická odolnost skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C)

Při pokusech o stanovení chemické odolnosti skel studované řady s oxidem telluričitým bylo zjištěno, že vzorky skel s obsahem TeO_2 byly poměrně rychle hydrolyzovány a u skel s vyššími obsahy telluru docházelo k rozpadu vzorků na hrubou drť. Proto bylo upuštěno od kvantifikace hodnoty rychlosti rozpouštění skel

4.4.6 Ramanova spektra skel řady $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (C)

Ramanovo spektrum výchozího skla stejně jako u skel řady (A) obsahuje dominantní vibrační pás 1143 cm^{-1} , který lze přiřadit valenční vibraci vazeb P-O v koncových vazbách strukturních celků Q^1 , stejně tak jako pás 1032 cm^{-1} [34]. Pás 694 cm^{-1} lze přiřadit symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku P-O-P mezi strukturními celky Q^2 [34]. Asymetrický tvar tohoto vibračního pásu lze připsat přítomnosti celků Q^1 , jejichž vibrační pás můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P mezi strukturními celky typu Q^1 , který v samotných čistě zinečnatých sklech má hodnotu 758 cm^{-1} [34].



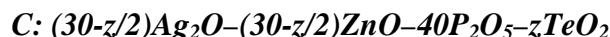
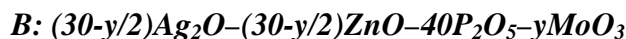
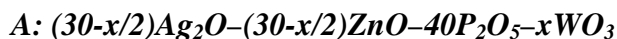
Obr. 54: Ramanova spektra vzorků skel kompoziční řady $(30-z/2)Ag_2O-(30-z/2)ZnO-40P_2O_5-zTeO_2$ (C).

Ramanova spektra skel obsahujících TeO_2 mají několik zajímavých oblastí, kde lze nalézt vibrační pásy fosfátových a tellurátových strukturních celků. V oblasti $900 - 1300\text{ cm}^{-1}$ se vyskytují vibrační pásy pouze fosfátových strukturních celků a to vibrace vazeb P-O v tetraedrických celcích PO_4 . Jak ukázala NMR spektra jader ^{31}P jedná se

o celky Q^1 a Q^2 Tomu odpovídají pásy v oblasti $1136-1143\text{ cm}^{-1}$. Ve sklech se 40-60 mol % TeO_2 dominují Ramanovým spektrům vibrační pásy charakteristické pro přítomnost tellurátových strukturních celků. Tyto pásy leží v oblasti $400-650\text{ cm}^{-1}$. Pás $484-485\text{ cm}^{-1}$ je připisován vibračním vazeb O-Te-O a Te-O-Te [6]. Dalším výrazným pásem je pak pás $613-614\text{ cm}^{-1}$, který je připisován valenčním vibračním strukturních celků TeO_4 [6]. V oblasti $650-850\text{ cm}^{-1}$ u vzorků s obsahem 0-30 mol % TeO_2 lze silný asymetrický vibrační pás $694-700\text{ cm}^{-1}$ připsat jednak vibračním vazeb P-O-P mezi celky typu Q^2 , zatímco jeho rameno 750 cm^{-1} ukazuje na vibrace můstkových atomů kyslíku mezi celky typu Q^1 [34].

V oblasti $720-800\text{ cm}^{-1}$, kde se v tellurátových sklech nacházejí vibrační pásy TeO_3 celků [6], se žádné výrazné vibrační pásy na Ramanových spektrech skel se 40-60 mol % TeO_2 nenacházejí, slabý široký pás 727 cm^{-1} lze přiřadit vibračním můstkových kyslíků v P-O-P vazbách, jak bylo uvedeno výše. Pás $208-285$ lze přiřadit deformačním vibračním jak fosfátových, tak tellurátových strukturních celků. Z toho vyplývá, že tellur vytváří ve studované řadě skel pouze strukturní celky TeO_4 .

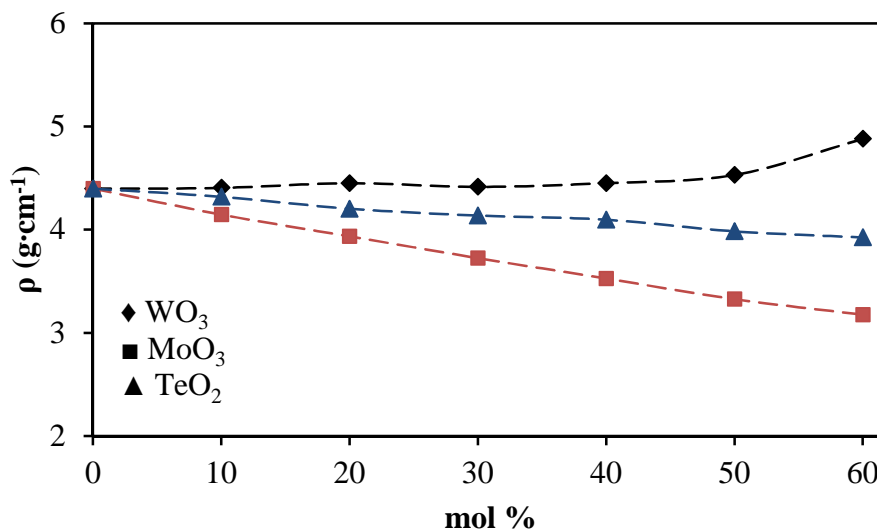
4.5 Srovnání vybraných vlastností skel



V této diplomové práci byly studovány tři řady skel se stejnými kationty a s konstantním množstvím oxidu fosforečného 40 mol %. Ve třech kompozičních řadách byly kationty zinečnaté a stříbrné nahrazovány oxidy těžkých kovů – oxidem wolframovým, oxidem molybdenovým a oxidem telluričitým. Tato část diplomové práce je věnována srovnání vybraných vlastností připravených skel.

4.5.1 Měrná hmotnost a molární objem vzorků skel

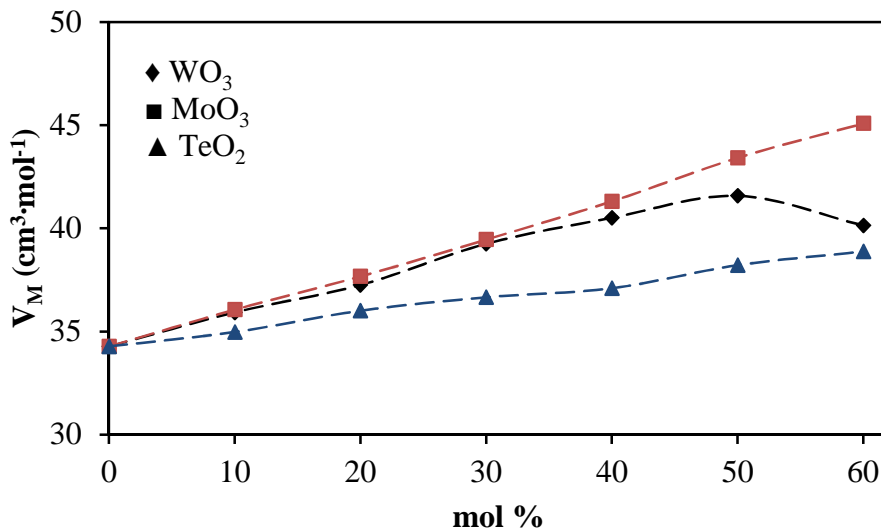
Na obr. 55 jsou graficky znázorněny jednotlivé závislosti měrné hmotnosti, ρ , na obsahu WO_3 v kompoziční řadě A, MoO_3 v kompoziční řadě B a TeO_2 v kompoziční řadě C. Jak ukazuje přiložený obrázek, jedná se většinou o lineární závislosti s výjimkou oxidu wolframového, kde je při vysokém obsahu WO_3 zřetelný odklon od lineární závislosti. Nejvyšší hodnoty měrné hmotnosti dosahují skla s oxidem wolframovým, nejnižší pak skla s oxidem molybdenovým.



Obr. 55: Závislost měrné hmotnosti, ρ , na obsahu oxidu těžkého kovu.

Na obr. 56 jsou pak vyneseny závislosti molárního objemu, V_M , v závislosti na obsahu WO_3 v kompoziční řadě A, MoO_3 v kompoziční řadě B a TeO_2 v kompoziční řadě C. Ve všech třech kompozičních řadách byl zjištěn postupný nárůst objemu při narůstajícím obsahu příslušného oxidu. Přitom nejnižší nárůst molárního objemu byl zjištěn u řady C

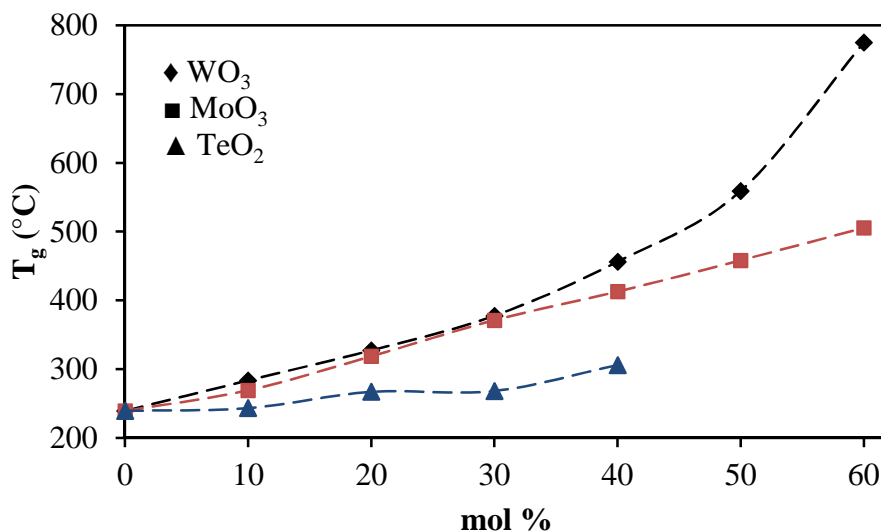
s oxidem telluričitým. Nárůst molárního objemu v obou těchto řadách je zhruba lineární. Výjimkou je řada s oxidem wolframovým, kde molární objem po téměř lineárním nárůstu hodnot v rozmezí $x = 0-40$ mol % WO_3 dosahuje maximum u vzorku s $x = 50$ mol% WO_3 a hodnota V_M pro vzorek $60\text{WO}_3.40\text{P}_2\text{O}_5$ je nižší.



Obr. 56: Závislost molárního objemu, V_M , na obsahu oxidu těžkého kovu.

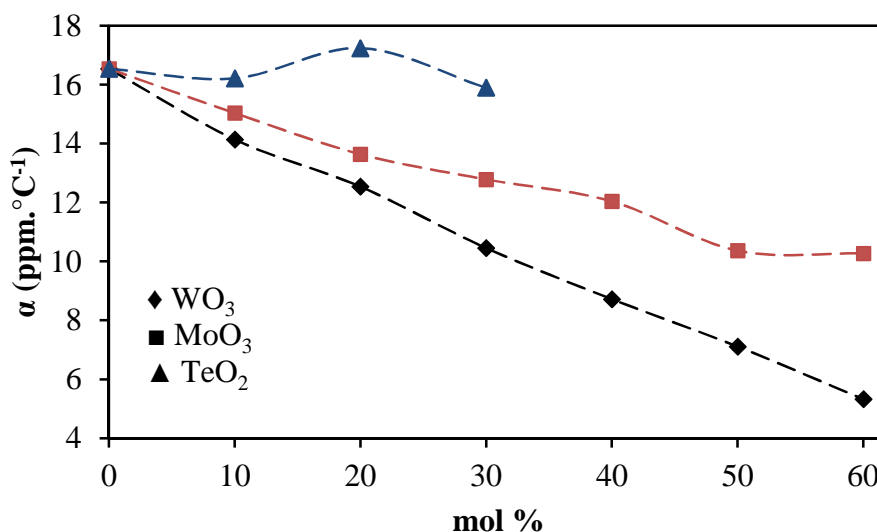
4.5.2 Dilatometrie vzorků skel

Na obr. 57 jsou vyneseny teploty skelné transformace, T_g , získané z dilatometrických měření, v závislosti na obsahu příslušného oxidu u kompozičních řad A, B a C. U všech třech řad byl pozorován nárůst teploty skelné transformace, nejrazantnější nárůst této hodnoty byl pak zjištěn u kompoziční řady $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (A).



Obr. 57: Závislost teploty skelné transformace, T_g , zjištěné z dilatometrických měření na obsahu oxidu těžkého kovu.

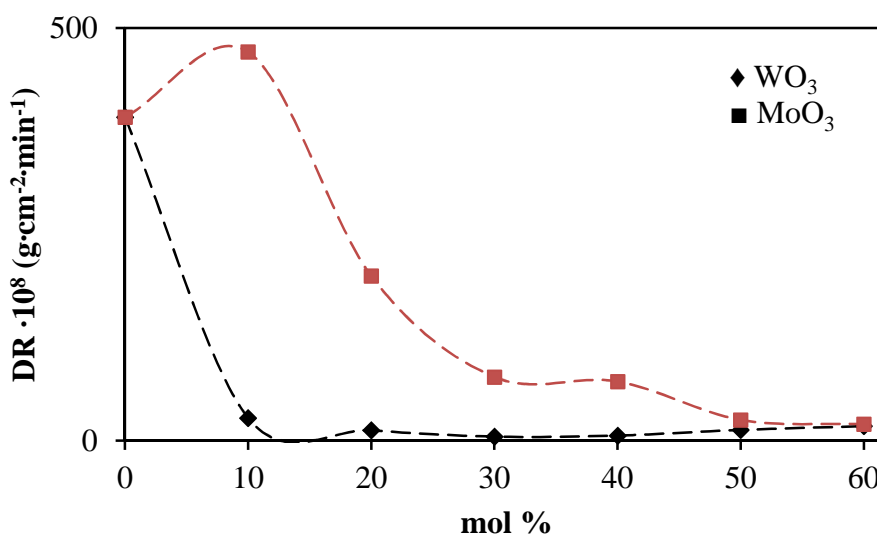
Naopak koeficient lineární teplotní roztažnosti α klesal poměrně pravidelně v kompozičních řadách A a B. U kompoziční řady C bylo poměrně obtížné stanovit hodnoty α pro termickou nestálost těchto skel.



Obr. 58: Závislost koeficientu lineární teplotní roztažnosti, α , zjištěného z dilatometrických křivek na obsahu oxidu těžkého kovu.

4.5.3 Chemická odolnost vzorků skel

Na obr. 59 jsou vyneseny závislosti rychlosti rozpouštění, DR, na obsahu oxidu příslušného kovu v kompozičních řadách A a B. Skla řady C (30-z/2)Ag₂O–(30-z/2)ZnO–40P₂O₅–zTeO₂ vykazovala hydrolytické štěpení a proto v obrázku 59 chybí. Skla kompoziční řady A s oxidem wolframovým vykazovala velmi dobrou chemickou odolnost. Nejmenší rozpustnost byla pak zjištěna nalezena u vzorku se 30 mol % WO₃.



Obr. 59: Závislost koeficientu lineární teplotní roztažnosti, α , zjištěného z dilatometrických křivek na obsahu oxidu těžkého kovu.

5. ZÁVĚR

V předložené diplomové práci byly studovány tři řady fosfátových skel s kationty stříbrnými a zinečnatými a s konstantním množstvím oxidu fosforečného 40 mol %. Ve třech kompozičních řadách byly kationty zinečnaté a stříbrné nahrazovány oxidy těžkých kovů – oxidem wolframovým, oxidem molybdenovým a oxidem telluričitým. Složení studovaných skel bylo: $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ (řada A), $(30-y/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-y/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-y\text{MoO}_3$ (řada B) a $(30-z/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-z/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-z\text{TeO}_2$ (řada C). Obsah oxidu těžkého kovu byl 0, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 mol %. Celkem bylo v uvedených třech systémech připraveno a studováno 19 homogenních skel.

Vzorky skel z kompoziční řady A byly připravovány z H_3PO_4 , AgNO_3 , ZnO a WO_3 , k přípravě řady B byl WO_3 nahrazen MoO_3 , obdobně v řadě C, kde byl použit TeO_2 . Syntéza byla prováděna v platinovém kelímku tavením při teplotách 800-1350°C. Získaná tavenina byla nalita do předeřháté grafitové formy. Následně byly vzorky skel relaxovány vložením do pece nastavené zhruba na 5-10°C pod hodnotou T_g . Po výdrži při této teplotě po dobu 2 hodin byly vzorky pomalu chlazeny s pecí na pokojovou teplotu. Připravená skla s obsahem oxidu wolframového nebo molybdenového byla zbarvená modře, což je způsobeno přítomností iontů W^{5+} nebo Mo^{5+} ve sklech, skla s TeO_2 byla slabě nažloutlá.

Studium fyzikálně-chemických vlastností ukázalo, že jednotlivé oxidy (WO_3 , MoO_3 , TeO_2) mají rozdílný vliv na měrnou hmotnost i molární objem studovaných skel. Obsah WO_3 měrnou hmotnost příliš neovlivňoval a její hodnota zůstávala téměř konstantní, vyjma koncového vzorku $40\text{P}_2\text{O}_5-60\text{WO}_3$, kde se projevil skokový nárůst této hodnoty. U skel kompozičních řad B a C pak hodnota měrné hmotnosti se zvyšujícím se obsahem příslušného oxidu téměř lineárně klesá, větší pokles této hodnoty vykazovala řada s oxidem molybdenovým (B). Naopak molární objem vzorků studovaných skel ukazoval lineární nárůst, především u kompoziční řady B.

Při studiu chemické odolnosti skla řady A a B vykazovala velmi nízkou rozpustnost, nejnižší hodnota rychlosti rozpouštění skel byla zjištěna u vzorku s $x = 30$ mol % WO_3 . Skla kompoziční řady C s oxidem telluričitým se naopak rozpouštěla v destilované vodě velice rychle, v řádech desítek minut.

Termické vlastnosti všech připravených vzorků skel byly studovány pomocí tepelně-vodivostní DSC, dilatometrie a žárové mikroskopie. Získané termoanalytické křivky nevykazovaly žádné výrazné krystalizační píky, takže skla s WO_3 a MoO_3 byla termicky velmi stabilní. Pro stanovení teploty skelné transformace bylo u převážné většiny skel

použito dilatometrie. Nejvýrazněji stoupala hodnota skelné transformace v kompoziční řadě A s WO_3 , kde hodnota T_g vzrůstala z 239°C pro výchozí fosfátové sklo až na 775°C pro sklo o složení $60\text{WO}_3.40\text{P}_2\text{O}_5$. Řada B s oxidem molybdenovým vykazovala pozvolný, lineární nárůst této hodnoty. Poslední kompoziční řada (C) s oxidem telluričitým významnější změnu hodnoty teploty skelné transformace nevykazovala, ale stanovení jejich termických vlastností bylo poněkud problematické, vzhledem k zhoršující se termické stálosti s narůstajícím obsahem TeO_2 . Koeficient lineární teplotní roztažnosti u kompoziční řady A strmě lineárně klesal, pozvolnější pokles tohoto parametru se projevil i u kompoziční řady B.

Z měření žárové mikroskopie byly získány termoanalytické křivky, které pomohly určovat teplotu skelné transformace na DSC křivkách, kde změny tepelné kapacity v oblasti skelné transformace jsou malé. Její výsledky byly ovšem problematické zejména u telluráto-fosfátových skel, kde díky těkavosti TeO_2 a povrchovému napětí skelné taveniny docházelo k enormním nárůstům výšky vzorku i plochy průmětu vzorku.

MAS NMR spektra jader ^{31}P byla měřena jen u skel řady A $(30-x/2)\text{Ag}_2\text{O}-(30-x/2)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$ s konstantním obsahem 40 mol % P_2O_5 . Rozkladem NMR spekter bylo zjištěno vzájemné zastoupení jednotlivých fosfátových celků ve sklech této řady. Ve výchozím fosfátovém skle této řady, bylo zastoupení fosfátových celků následující: 54% celků Q^1 a 46% celků Q^2 . S růstem obsahu WO_3 počet celků Q^2 mírně klesá až na 33% a počet celků Q^1 vzroste až na 67%. Je třeba ovšem poznamenat, že u vícesložkových skel je použití Q^n symboliky poněkud problematické, protože se jedná o komplexní propojenou strukturní síť, kde např. molybden nebo wolfram jsou vázány na tetraedrické fosforové celky čtyřmi vazbami P-O-Mo, resp. P-O-W.

Změny ve struktuře připravených skel byly také studovány pomocí Ramanovy spektroskopie ve všech třech kompozičních řadách. Spektrum výchozího skla $30\text{Ag}_2\text{O}.30\text{ZnO}.40\text{P}_2\text{O}_5$ svým charakterem jeví obdobné vibrační pásy jako Ramanovo spektrum skla $60\text{Li}_2\text{O}.40\text{P}_2\text{O}_5$ nebo Ramanovo spektrum skla $60\text{ZnO}.40\text{P}_2\text{O}_5$. Dominantní vibrační pás 1143 cm^{-1} lze přiřadit valenční vibraci vazeb P-O v koncových vazbách strukturních celků Q^1 , stejně tak jako pás 1032 cm^{-1} . Pás 694 cm^{-1} byl přiřazen symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku P-O-P mezi strukturními celky Q^2 . Přítomnost těchto dvou typů fosfátových celků byla prokázána rovněž z rozboru MAS NMR spekter jader ^{31}P . Skla s obsahem WO_3 a MoO_3 obsahují výrazné vibrační pásy připisované vibracím vazeb W-O^- nebo Mo-O^- . Charakteristické pásy fosfátových jednotek v Ramanových spektrech těchto skel ztrácí s rostoucím obsahem WO_3 nebo MoO_3

intenzitu díky vyšší efektivitě Ramanova rozptylu wolframátovými nebo molybdatovými celky, takže u skel s vyšším obsahem těchto oxidů je potlačena strukturní informace o přítomných fosfátových celcích. Poněkud jiná je pak situace v telluráto-fosfátových sklech, kde je možné identifikovat vibrační pásy jak od tellurátových, tak fosfátových strukturních celků. V tomto případě Ramanova spektra ukázala, že oxid telluričitý vytváří ve studovaných sklech řady C výhradně tellurátové celky TeO_4 s trigonálně bipyramidální strukturou s jedním volným elektronovým párem.

Závěrem lze tedy konstatovat, že v předložené diplomové práci se podařilo syntetizovat celou řadu nových směsných fosfátových skel modifikovaných přísádkou oxidu wolframového, molybdenového nebo telluričitého a studovat jejich vlastnosti a strukturu. Přísádky WO_3 přitom vedou k výraznému zvýšení jejich chemické odolnosti a teploty skelné transformace.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] J. Hlaváč, *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha, 1981.
- [2] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997.
- [3] W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841-51.
- [4] J. R. Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds*, Vol. 1, Interscience 1958.
- [5] A. E. R. Westman, *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. J. D. Mackenzie, Butterworths 1960.
- [6] L. Koudelka, P. Mošner, I. Rösslerová, Fosfátová skla: Struktura – vlastnosti – aplikace *Sklář a keramik* 63 (2013) 155-160.
- [7] Q. Yafan, H. Li, Glass formation, properties and structure of glasses in the $P_2O_5WO_3K_2OAl_2O_3$ system, *J. Non-Cryst. Solids* 80 (1986) 527-532.
- [8] B. V.R. Chowdari, K. L. Tan, W. T. Chia, Structural and physical characterization of $Li_2O:P_2O_5:MO_3$ ($M = Cr_2, Mo, W$) ion conducting glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 293 (1993) 325-336.
- [9] C.C. de Araujo, W. Strojek, L. Zhang, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Structural studies of $NaPO_3-WO_3$ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3277-3284.
- [10] J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, I. Gregora, L. Montagne, L. Delevoye, Glass-forming ability and structure of glasses in the $ZnO-WO_3-P_2O_5$ system, *Phys. Chem. Glasses: Part B* 53 (2012) 79-85.
- [11] T. Sekiya, N. Mochida, S. Ogawa, Structural study of WO_3-TeO_2 glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 105-115.
- [12] I. Schulz, Über einige neue Phosphorsäureverbindungen des 6-wertigen Wolframs und Molybdäns, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 281 (1955) 99-112.
- [13] P. Kierkegaard, The crystal structure of WOP_2O_7 , *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1715-1729.
- [14] P. Kierkegaard, On the crystal structure of $W_2O_3(PO_4)_2$, *Acta Chem. Scand.* 14 (1958) 657-676.
- [15] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie prvků*, svazek 2, Informatorium, Praha 1993.

- [16] B. Bridge, N. D. Patel, Thermal analysis of molybdenum phosphate glasses between room temperature and the softening point, *Phys. Chem. Glasses* 27 (1986), No. 6, 235-240.
- [17] B. Bridge, N. D. Patel, Composition dependence of the infra-red absorption spectra of molybdenum phosphate glasses and some crystalline analogues, *J. Non-Cryst. Solids* 91 (1987) 27-42.
- [18] S. H. Morgan, R. H. Marguder, Raman Spectra of Molybdenum Phosphate Glasses and Some Crystalline Analogues, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (3) 753-56 (1990).
- [19] B. V. R. Chowdari, R. Gopalakrishnan, S. H. Tang, M. H. Kuok, Characterization of $\text{Ag}_2\text{O}:\text{MoO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 704-709.
- [20] J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye, I. Gregora, Glass-forming ability and structure of $\text{ZnO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2509-2516.
- [21] S.H. Santagneli, C.C. de Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Structural Studies of $\text{NaPO}_3-\text{MoO}_3$ Glasses by Solid-state Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 10109-10117.
- [22] I. Rösslerová, L. Koudelka, Z. Černošek, P. Mošner, L. Beneš, Thermal properties and crystallization of $\text{PbO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6751-6757.
- [23] Ya. S. Bobovich, Investigation of structure of phosphate glasses with Raman spectroscopy. *Opt. Spectrosk.* 13 (1962) 274-279.
- [24] J.E. Stanworth, Tellurite glasses, *Nature* 169 (1952) 581-582.
- [25] Sakida S., Hayakawa S., Yoko T., Part 2. ^{125}Te NMR study of $\text{M}_2\text{O}\pm\text{TeO}_2$ (M = Li, Na, K, Rb and Cs) glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 13-25.
- [26] T. Konishi, T. Hondo, T. Araki, K. Nishio, T. Tsuchiya, T. Matsumoto, S. Suehara, S. Todoroki, S. Inoue, Investigation of glass formation nad color properties in the $\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2-\text{ZnO}$ systém, *J. Non-Cryst. Solids*, 324 (2003) 58-66.
- [27] A. Kaur, A. Khanna, F. Gonzáles, V. Sathe. Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 864-872.
- [28] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, Raman spectra of $\text{MO}-\text{TeO}_2$ (M = Mg, Sr, Ba and Zn) glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 106–114.
- [29] P. Mošner, K. Vosejpková, L. Koudelka, L. Montagne, B. Revel, Structure and properties of glasses in $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ system, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 2648-2652.

- [30] P. Šulcová, L. Beneš, Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, 2002.
- [31] J. Dweck, L. C. Morais, M. V. A. Fonseca, V. Campos, P. M. Büchler, J. Therm. Anal. Calorim. 95 (2009) 985.
- [32] Mustarelli, The NMR information on phosphate glasses. A review, Phosphorus. Res. Bull. 10 (1999) 26-36.
- [33] R.K. Brow: Review: the structure of simple phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 1-28.
- [34] Brow 1995: R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, The short-range structure of zinc polyphosphate glass. J. Non-Cryst. Solids 191 (1995) 45-55.
- [35] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, USA. International Centre of Diffraction Data.

ÚDAJE PRO KNIHOVNIČKOU DATABÁZI

Název práce	Stříbrno-zinečnatá fosforečnanová skla s obsahem oxidů těžkých kovů
Autor práce	Bc. Jan CHMELÍK
Studijní obor	Chemie a technická chemie
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr MOŠNER, Dr.
Anotace	Byla připravena stříbrno-zinečnatá fosforečnanová skla s obsahem oxidů těžkých kovů ve třech kompozičních řadách (WO_3 , MoO_3 , TeO_2). U skel byla studována struktura pomocí Ramanovy spektroskopie a MAS NMR. Dále byly zjišťovány jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti (měrná hmotnost, molární objem, chemická odolnost) v závislosti na obsahu příslušného oxidu těžkého kovu. Termické chování skel bylo studováno metodami DSC, termodilatometrie a vysokoteplotní mikroskopie. Z termoanalytických křivek byly získány základní parametry charakterizující jejich termické chování (teplota skelné transformace, dilatometrická teplota měknutí, koeficient teplotní roztažnosti aj.).
Abstract	Silver-zinc phosphate glasses with heavy metal oxides were prepared in three composition series (WO_3 , MoO_3 , TeO_2). Structure of glasses was studied by Raman spectroscopy and MAS NMR. Basic physico-chemical properties of the glasses (density, molar volume, chemical durability) were measured. Thermal behaviour of the glasses was studied using DSC, thermodilatometry and heating microscopy. From DSC, TD and HSM curves the values of glass transition temperature, dilatometric softening temperature and thermal expansion coefficient were determined.
Klíčová slova	Fosforečnanová skla Vlastnosti Termické chování Ramanova spektra
Keywords	Phosphate glasses Properties Thermal behaviour Raman spectra