

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Sodno-zinečnatá fosfátová skla s titanem

Monika Chládková

Diplomová práce

2018

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology

Sodium zinc phosphate glasses with titanium

Monika Chládková

Diploma thesis

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika Chládková**  
Osobní číslo: **C16503**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**  
Název tématu: **Sodno-zinečnatá fosfátová skla s titanem**  
Zadávající 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. Vypracujte rešerši související s tématem práce.
  2. Připravte skla kompoziční řady  $x\text{TiO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ .
  3. Studujte vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti připravených skel.
  4. Charakterizujte strukturu připravených skel Ramanovou spektroskopií,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR a EPR spektroskopií.
  5. Získané experimentální výsledky přehledně zpracujte a diskutujte.
-

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Podle pokynů vedoucího práce.**

Vedoucí diplomové práce:

**doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.**

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 22. února 2018

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena 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 vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....  
Monika Chládková

## Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Janě Holubové, Ph.D. za odborné vedení při psaní této diplomové práce a trpělivost při konzultacích, také bych ráda poděkovala prof. Ing. Zdeňku Černoškovi, CSc., za jeho cenné rady a odbornou asistenci při praktických měřeních. V neposlední řadě děkuji své rodině a především příteli za podporu při studiu a schopnost mě vždy rozesmát.

## Souhrn

Cílem této práce bylo připravit řadu skel s potenciální možností jejich využití jako bioskla. Byla připravena skla systému  $x\text{TiO}_2-(40-x)\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ , kde  $x = 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$ . Byla testována schopnost titanu zpevnit skelnou síť fosforečnanových skel a řízeně ovlivnit některé jejich vlastnosti. Přípravě skel s titanem předcházelo otestování tří různých způsobů přípravy fosforečnanových skel s cílem nalézt vhodnou metodu přípravy skel s titanem. Jako optimální se ukázala příprava z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Struktura skel byla studována pomocí Ramanovy,  $^{31}\text{P}$  a  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spektroskopii, pro doplnění informací byla použita také statická  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že se vzrůstající koncentrací titanu přechází metafosforečnanová struktura částečně na difosforečnanovou strukturu, tato změna byla pozorována již od 3 mol. %  $\text{TiO}_2$ . Elektronovou paramagnetickou rezonancí bylo jednak zjištěno množství zredukovaného titanu, kterého je méně než 0,5 %, a který je důvodem fialového zabarvení skel. Také bylo možné určit, že koordinační polyedr titanu je v podstatě axiálně deformovaný oktaedr.

Výsledky měření základních termoanalytických charakteristik skel, stejně jako kompoziční závislost měrné hmotnosti a mikrotvrdomosti potvrdily předpokládaný vliv titanu na zpevnění skelné sítě. Ukázalo se také, že vliv nízkých koncentrací titanu, do 3 mol. %  $\text{TiO}_2$ , je odlišný od vyšších koncentrací. Důvod tohoto chování není zatím příliš jasný.

S ohledem na potenciální možnost využít studovaná skla jako biomateriály byla sledována rozpustnost vybraných skel v demineralizované vodě a ve fyziologickém roztoku. Bylo zjištěno, že již přítomnost 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  výrazně snižuje rozpustnost studovaných skel a zároveň i tloušťku povrchové vrstvy daného skla, sklo bez titanu má tloušťku povrchové vrstvy  $\sim 47 \mu\text{m}$  a sklo s 1 mol. %  $\text{TiO}_2 \sim 7 \mu\text{m}$ . Získané výsledky tak dobře korelují s představou zpevnění strukturní sítě titanem.

Na závěr diplomové práce bylo zkušebně připraveno několik vrstev na titanovém substrátu. Všechny vrstvy byly sklokeramické. Vzhledem ke své teplotní roztažnosti blízké roztažnosti titanového substrátu byla vrstva se 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  mechanicky nejstabilnější. U připravených vrstev byly změřeny základní strukturní a termoanalytické charakteristiky.

## Klíčová slova

fosforečnanová skla, bioskla, Ramanova a MAS NMR spektroskopie, rozpustnost skel, sklokeramické vrstvy

## Summary

The aim of this work was to prepare a range of glasses which can be used as bioglasses. The glasses with composition  $x\text{TiO}_2-(40-x)\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ , where  $x = 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$  were prepared. The stabilizing effect of titanium on the phosphate glasses was tested. In order to find the most suitable method of preparation of glasses with titanium the three ways of synthesis were firstly tested on basic sodium zinc phosphate glass. The synthesis based on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was shown as optimal method.

The structure of glasses was studied by Raman,  $^{31}\text{P}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectroscopies,  $^{31}\text{P}$  static NMR was used to complete structural information. The metaphosphate structure decreases and pyrophosphate structure increases with increasing titanium content. This change was detected from 3 mol %  $\text{TiO}_2$ . The amount of reduced titanium was detected by electron paramagnetic resonance ( $< 0,5\%$ ) and the vicinity of titanium was identified as the octahedron with the axial deformation.

The results of basic thermoanalytical values, density and microhardness confirmed the anticipated influence of titanium on strengthening of the glass network. The influence of low concentration of titanium (until 3 mol %  $\text{TiO}_2$ ) on the properties of glasses is different from the high concentration. The reason of this behavior is not yet clear.

With regards of potential use of glasses as biomaterials some glasses were selected to test solubility and degradation rate. The dissolution tests were conducted in demineralized water and in physiological solution. It has been found, that even the concentration of 1 mol %  $\text{TiO}_2$  significantly decreases the degradation rate and thickness of surface layer. The thickness of surface layer of glass without titanium was found about 47  $\mu\text{m}$  and thickness of surface layer of glass with 1 mol %  $\text{TiO}_2$  about 7  $\mu\text{m}$ . The results obtained correlate well with the idea of stabilizing effect of titanium.

At the end of this work several layers on titanium substrate were prepared. All of the layers were glass-ceramic. Due to its thermal expansion close to expansion of the titanium substrate, the layer with 3 mol %  $\text{TiO}_2$  was found to be mechanically most stable. In the prepared layers the basic structural and thermoanalytical characteristics were measured.

## Keywords

phosphate glasses, bioglasses, Raman and MAS NMR spectroscopies, solubility of glasses, glass-ceramic layers



# Obsah

1	ÚVOD .....	12
2	TEORIE SKEL .....	13
2.1	Historie skel .....	13
2.2	Skelné materiály .....	14
2.3	Struktura a vlastnosti skel .....	14
2.4	Oxidová skla .....	16
2.5	Fosforečnanová skla .....	17
2.5.1	Příprava fosforečnanových skel .....	17
2.5.2	Struktura fosforečnanových skel .....	18
2.6	Jednotlivé prvky ve studovaném skelném systému .....	19
2.6.1	Zinek .....	19
2.6.2	Sodík .....	20
2.6.3	Titan .....	21
2.7	Metody studia struktury skel .....	22
2.7.1	Ramanova spektroskopie .....	22
2.7.2	Nukleární magnetická rezonance (NMR) .....	23
2.7.3	Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) .....	26
2.7.4	Rentgenová difrakce (XRD) .....	27
2.7.5	Termomechanická analýza (TMA) .....	28
2.7.6	Mikrotvrdost podle Vickerse .....	28
2.7.7	Povrchová energie .....	29
2.7.8	Rozpustnost .....	31
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	32
3.1	Příprava vzorků .....	32
3.1.1	Vstupní suroviny .....	32
3.1.2	Příprava skel .....	32
3.1.3	Příprava vrstev .....	33
3.2	Měrná hmotnost a molární objem .....	33
3.3	Ramanova spektroskopie .....	34
3.4	Nukleární magnetická rezonance .....	34
3.5	Elektronová paramagnetická rezonance .....	36

3.6	Rentgenová difrakce .....	36
3.7	Termomechanická analýza .....	36
3.8	Mikrotvrdomost .....	38
3.9	Povrchová energie.....	38
3.10	Rozpustnost.....	39
3.11	Optická mikroskopie.....	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	43
4.1	Příprava skel .....	43
4.2	Studium vybraných vlastností.....	46
4.2.1	Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu .....	46
4.2.2	Termomechanická analýza .....	47
4.2.3	Rozpustnost.....	48
4.2.4	Mikrotvrdomost .....	57
4.2.5	Povrchová energie.....	58
4.3	Studium struktury .....	60
4.3.1	Ramanova spektroskopie .....	60
4.3.2	Nukleární magnetická rezonance.....	63
4.3.3	Elektronová paramagnetická rezonance .....	65
4.4	Studium vrstev .....	67
4.4.1	Optická mikroskopie.....	68
4.4.2	Rentgenová difrakce .....	69
4.4.3	Ramanova spektroskopie .....	71
4.4.4	Termomechanická analýza .....	74
4.4.5	Mikrotvrdomost podle Vickerse .....	75
5	ZÁVĚR .....	77
6	LITERATURA .....	79

## Seznam symbolů a zkratk

$\alpha$  – koeficient teplotní roztažnosti

$\gamma_{\text{celk}}$  – celková povrchová energie

$\gamma_{\text{pol}}$  – polární složka povrchová energie

$\gamma_{\text{dis}}$  – disperzní složka povrchová energie

HV – mikrotvrdost podle Vickerse

$\rho_s$  – měrná hmotnost

$Q^n$  – počet (n) můstkových kyslíků na jednu strukturální jednotku skelné sítě

$T_g$  – teplota skelného přechodu

$T_d$  – teplota měknutí

$V_m$  – molární objem

EDX – energiově disperzní analýza rentgenového záření

EPR – elektronová paramagnetická rezonance

NMR – nukleární magnetická rezonance

TMA – termomechanická analýza

XRD – rentgenová difrakce

XRF – rentgenová fluorescence

# 1 ÚVOD

Tématem této diplomové práce jsou fosforečnanová skla se složením vhodným pro využití v medicíně. Jako modifikační oxidy byly vybrány  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{ZnO}$ , pro dodání iontů prospěšných tělu, a  $\text{TiO}_2$  jako zpevňující oxid, který je vůči lidskému tělu inertní.

První generací biomedicínských materiálů byly kovy a jejich slitiny, které jsou však neresorbovatelné a nebioaktivní. Do druhé generace patří již bioskla, keramika a polymery, které jsou již bioaktivní nebo bioresorbovatelné. Biosklo bylo prvním materiálem vyrobeným člověkem, který nahradil chybějící kostní tkáň a převzal i vlastnosti této kosti. Roku 1984 Dr. Gerry Merwin voperoval své neslyšící pacientce, která následkem infekce přišla o dvě z celkem tří kostí středního ucha, implantát z bioskla právě za chybějící kůstky. Implantát byl navržen tak, aby přenášel zvukové vlny od ušního bubínku k vnitřnímu uchu, a díky tomu tak mohla pacientka opět slyšet [1].

Dnes jsou běžně používaná bioskla na bázi silikátových skel, která jsou modifikována různými oxidy, a to zejména oxidem vápenatým. V poslední době je zaměřena pozornost i na fosforečnanová skla, u kterých by právě samotný prvek fosfor zvyšoval bioresorbovatelnost celého skelného systému.

V předkládané diplomové práci byla připravena řada sodno-zinečnatých fosforečnanových skel s obsahem titanu a jejich struktura a vybrané vlastnosti byly studovány Ramanovou spektroskopií, nukleární magnetickou rezonancí (NMR), elektronovou paramagnetickou rezonancí (EPR), rentgenovou difrakcí a termomechanickou analýzou (TMA). U skel byla nadále měřena mikrotvrdost podle Vickerse, povrchová energie pomocí tenziometru a rozpustnost. Vzhledem ke skutečnosti, že bioskla jsou do lidského organismu většinou vnášena na substrátu z vhodného materiálu, jako je korund nebo slitiny titanu, byly ze studovaných skelných materiálů připraveny vrstvy na titanovém substrátu a jejich struktura a vlastnosti byly studovány podobnými metodami jako u primárních objemových skel.

## 2 TEORIE SKEL

### 2.1 Historie skel

Skelné výrobky lidé využívají již od pravěku. Od opracovaného obsidiánu, který mohl být využit jako nůž, hrot šípu či kopí, přes keltské korálky a náramky, vysoké číše a vitráže za dob Karla IV., až po dnešní mnohotvaré výrobky, které nacházejí uplatnění snad ve všech oborech [2].

Po staletí vyráběli lidé sklo roztavením přírodních materiálů, jako jsou mořská sůl, mořské lastury, pravděpodobně i kosti, písek a popel z určitých rostlin. Jako hlavní složkou zde byl oxid křemičitý. K barvení skel se všeobecně používaly suroviny obsahující olovo, měď, zinek nebo cín. Ve středověku do sklářské palety přibyly kobalt a fosfor, ale i tak se ve sklářství nepoužívalo více jak 15 prvků. Teprve až v 19. století se množství oxidů využívající ve sklářství výrazně rozšířilo [3].

V Českých zemích má sklářství hlubokou a dávnou historii. Naše přírodní zdroje jsou bohaté právě na kvalitní sklářské suroviny –  $\text{SiO}_2$  získávaný z křemenného písku a přírodního křemene,  $\text{CaO}$  z vápenců a dolomitů a  $\text{NaO}$  z přírodní sody či popela rostlin, ze kterého bylo možné získat i  $\text{K}_2\text{O}$ . České sklo tak můžeme již od středověku definovat jako sklo sodnovápenato- nebo draselnovápenatokřemičité.

Díky své kvalitě začal český křišťál například na počátku 18. století z trhu vytlačovat i sklo benátské, a díky podnikavosti českých obchodníků bylo české sklo v určitých dobách celosvětově známé. Dnes se vyrábí ve velkém jak ploché sklo, tak i obalové, v menší míře již speciální technické sklo a pak dekorativní až luxusní duté sklo, u kterého se skláři začínají pomalu vracet k tradičním technikám ruční výroby [2].

Významný podíl má dnes také produkce speciálního technického skla, jehož sortiment je v České republice velice široký. Jedná se často o nesilikátová skla se speciálním složením, jako jsou chalkogenidová, halogenidová, boritanová nebo fosforečnanová skla. Široká paleta sklářských produktů s přesně definovanými zvláštními vlastnostmi se využívá pro technické, laboratorní, optické sklo a nesmíme zapomenout ani na bioskla.

## 2.2 Skelné materiály

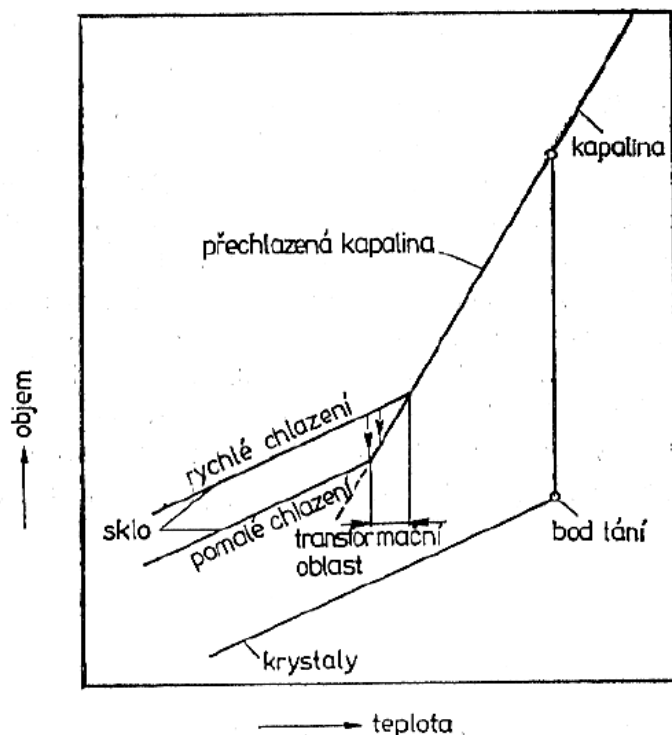
Podle Českého etymologického slovníku výraz *sklo* pravděpodobně pochází ze staroslovanského výrazu *stblo*, které bylo převzato z gótského *stikls*, který představoval pohár na pití [4]. Odvození anglického výrazu *glass* a německého *glas* je pravděpodobně z latinského (i germánského) *glaesum* a staroanglického *glaer*, které podle dostupných údajů znamenalo v germánském jazyce jantar. Kořen slova *ghel-* (zářit) pochází z praindoevropského jazyka [5].

Z pohledu chemie představují skla látky velmi různorodé, lze je členit na skla organická a anorganická, ty se dále dělí na skla oxidová jednosložková (např. křemenné sklo) a oxidová mnohosložková (skla křemičitanová, fosforečnanová, boritanová a germaničitanová), na skla neoxidová (halogenidová, chalkogenidová) a také na skla tvořená pouze jedním prvkem (např. skelný selen).

Všeobecně se skelné materiály od sebe liší jak strukturou, tak i různorodou povahou chemických vazeb, a z tohoto důvodu nelze přenášet závěry vyplývající ze vztahů mezi jednotlivými vlastnostmi a chemickým složením z jednoho skelného systému na druhý, s odlišným chemickým složením. Všechna skla mají pouze jediný společný znak, a to neuspořádanou strukturu svých strukturních jednotek na dlouhou vzdálenost [3].

## 2.3 Struktura a vlastnosti skel

Jak již bylo řečeno v předcházející kapitole, pro všechna skla je společná neuspořádanost strukturních jednotek na dlouhou vzdálenost. To znamená, že u skel nalezneme pouze pravidelné geometrické uspořádání na krátkou vzdálenost (dva až tři atomy) ve formě strukturních jednotek. Na rozdíl od krystalů jim chybí vzájemné pravidelné a periodické uspořádání v celém objemu. Je tedy složité najít jen jednu definici skla, která by byla založená na společném obecně platném základě. Z hlediska termodynamiky je každé sklo obecně definováno tím, že jeho struktura není v rovnovážném stavu, a to bez ohledu na jeho chemické složení. Teprve zahřátím nad transformační interval (teplota skelného přechodu  $T_g$ ) přechází sklo do metastabilní rovnováhy podchlazené taveniny (skloviny). Sklo je tedy definováno právě pod svou transformační teplotou  $T_g$ , viz obr. 1.



**Obr. 1** - Schématické znázornění tvorby skla (teplotní závislost objemu materiálu)

V rámci kinetické teorie vycházíme z toho, že každá tekutina je teoreticky schopná tvořit sklo, jestliže ji ochladíme pod její teplotu  $T_g$  takovou rychlostí, že se strukturální jednotky nedokáží uspořádat na dlouhou vzdálenost, resp. nedojde ke krystalizaci. Viskozita skloviny s neuspořádanou strukturou se s poklesem teploty zvyšuje tak rychle, že nemůže dojít k pravidelnému uspřádání částic vlastní krystalům. Oba uvedené přístupy hledí obecně na sklo jako na celek, nezávisle na jeho složení [3].

První teorie o struktuře skel vznikaly na základě skelného systému křemičitých skel, samotné modely pro popis struktury skel byly vypracovány podle křemičitých krystalů. Teoreticky lze totiž skla považovat za hmotu s velkým množstvím malých krystalů, resp. mikrokrystalů. Vzniklo několik teorií popisující strukturu skel, např. Lebeděvova krystalitová teorie, Zachariassenova teorie neuspořádané mřížky a na ni navazující a zároveň rozšiřující Stevelsova teorie. Lebeděvova teorie předpokládá přítomnost několika téměř uspořádaných oblastí – krystalitů, které jsou propojeny amorfními oblastmi. Naopak Zachariassenova teorie očekává nekonečně veliký počet atomů, který je ve skelné struktuře rovnoměrně, avšak neuspořádaně, rozptýlen. Nejčastěji používané modely vykreslující skelnou strukturu jsou dnes založeny právě na Zachariassenově teorii [6].

Vlastnosti skelných materiálů můžeme rozčlenit do tří částí, a to na fyzikální vlastnosti, které jsou závislé na chemických vazbách a na vazebných energiích, na fyzikální vlastnosti nezávislé na chemických vazbách, avšak závislé na elektronové konfiguraci a na polarizovatelnosti atomů, a nakonec chemické vlastnosti. Mezi první typ vlastností spadají elektrická vodivost, dielektrické ztráty, teplotní roztažnost, měrná tepelná kapacita, tepelná vodivost, modul pružnosti, viskozita a povrchové napětí. Do druhé skupiny patří měrný objem, index lomu, relativní permitivita a molární refrakce. Chemické vlastnosti ovlivňují chování skelného povrchu v prostředí různých chemických látek. Na závěr je nutno podotknout, že vlastnosti skelných materiálů jsou do jisté míry závislé na tepelné historii [3].

## 2.4 Oxidová skla

Mezi důležité síťotvorné oxidy patří především  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$ , jejichž strukturu si lze představit jako souvislou prostorovou mříž složenou z atomů kyslíku, mezi nimiž jsou rozptýleny dané elektro pozitivní prvky. Ve struktuře oxidových skel atomy kyslíku objemově převažují nad prvky elektro pozitivními, např. v křemenném skle objemově zaujímají 98,9 %. Další důležitou složkou oxidových skel jsou oxidy intermediární, resp. podmíněně sklotvorné, které jsou v závislosti na celkovém složení schopny zabudovat své anionty do skelné sítě. Jinak řečeno samy sklo netvoří, v kombinaci s jinými oxidy již ano. Mezi tyto oxidy patří např.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{ZrO}_2$ . Nutno uvést poslední důležitou složku oxidových skel, a to jsou oxidy modifikující, které ve formě jednomocných nebo dvojmocných kationtů pozměňují vlastnosti daného skla. Mezi tyto oxidy se řadí  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  a další.

Křemičitanová skla lze do jisté míry považovat za polymery, kde se jednotlivé strukturální jednotky, tetraedry  $\text{SiO}_4$ , definovaně spojují ve složitější sloučeninu právě polymerní povahy. Úhly mezi čtyřstěny jsou však různé a skelná mřížka si tak nadále zachovává svou amorfnost. Boritanová skla jsou od ostatních síťotvorných oxidů odlišná v tom, že bor ve sklech vystupuje současně s dvojmocným koordinačním číslem, a to 3 a 4 [3].

Mezi samotným oxidem fosforečným a oxidem křemičitým jsou značné rozdíly, od nich se odvíjí i rozdílné chování fosforečnanových a křemičitanových skel. Čistý  $\text{P}_2\text{O}_5$  je silně hygroskopický a bývá stabilizován různými modifikujícími oxidy, naopak čistý  $\text{SiO}_2$  má relativně vysoký bod tání a přidavek kovových oxidů tavíci teplotu křemičitanových skel snižuje. Významné jsou i rozdílné optické vlastnosti, kdy fosforečnanová skla jsou propustná pro UV záření, zatímco křemičitá nikoliv [8].



## 2.5 Fosforečnanová skla

Jak název napovídá, fosforečnanová skla jsou tvořena fosforečnany. Ve srovnání s křemičitanovými skly mají zajímavé vlastnosti, kdy za nejvýznamnější se považují nižší teplota tání, nižší teplota skelného přechodu, propustnost ultrafialového záření, vysoký koeficient teplotní roztažnosti a speciální optické vlastnosti. Tato skla nejsou vhodná pro výrobu obalového či užitkového skla, ale používají se jako optické vlákna a vlnovody, sklopolymerní kompozity, vodivé nebo polovodivé materiály, zátavové spoje mezi kovem a sklem, zdroje pevnolátkových laserů, jako materiál pro uchování nukleárního odpadu a v neposlední řadě stoupá zájem o fosforečnanová skla s využitím v medicíně [7]. Vápenato-fosforečnanová skla mohou mít složení natolik podobná minerální fázi kosti (biologický fosforečnan vápenatý), že z nich lze vytvořit zajímavý materiál jako třeba syntetickou kostní tkáň. Fosforečnanová skla se mohou kompletně rozpustit ve vodném roztoku, kde vytvářejí iontové prostředí shodné s prostředím lidského těla. Díky tomu mohou být fosforečnanová skla využita v mnoha aplikacích jako degradovatelný biomateriál. Součástí skelné struktury mohou být i ionty s léčivým účinkem jako stroncium, zinek nebo fluorid. Ty se během rozpuštění uvolní a mohou tak podpořit růst kostní tkáně nebo hojení rány, či jako prevence před infekcí. Fosforečnanová skla jsou tak mnohostranným biomateriálem pro regeneraci kostní tkáně [1].

### 2.5.1 Příprava fosforečnanových skel

Fosforečnanová skla jsou obecně připravována z práškových fosforečnanů nebo se používá kyselina orthofosforečná. Teplota tavení bývá u fosforečnanových skel nižší než u křemičitých skel, obvykle mezi 800 a 1300 °C podle celkového složení skla. Fosforečnanová skla se běžně připravují v platinových či korundových tavných kelímcích. Chceme-li získat větší jednolitý kus skla (bulk), nalijeme taveninu na přehřátou grafitovou či kovovou formu, udržujeme po určitou dobu při teplotě skelného přechodu daného skla (temperace skla) a poté necháme pomalu zchladnout na pokojovou teplotu, redukuje se tím tak možnost vzniku vnitřního pnutí [1].

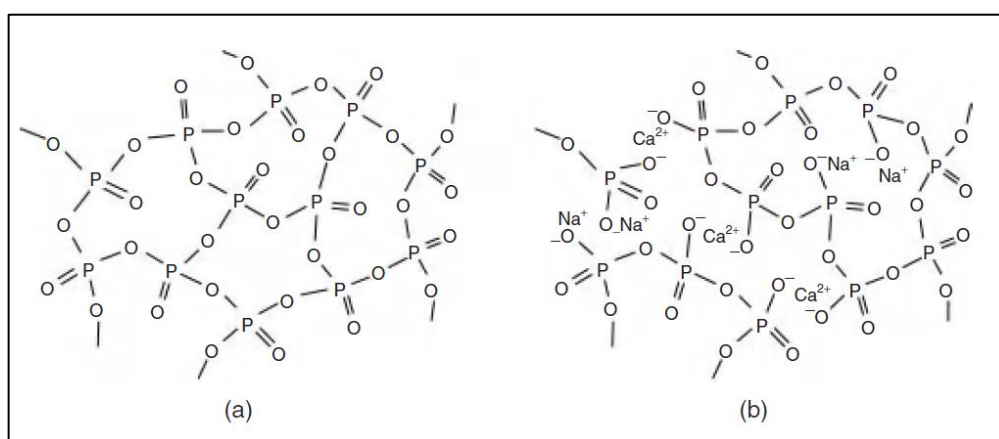
$P_2O_5$  tvoří binární fosforečnanová skla s prvky jednomocných alkalických kovů ( $Li^I$ ,  $Na^I$ ) a s dvojmocnými prvky ( $Ca^{II}$ ,  $Pb^{II}$ ,  $Ba^{II}$ ), které vystupují ve fosforečnanových sklech jako modifikátory. Dvojmocné prvky jako  $Mg^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Be^{II}$  a  $Cd^{II}$  se v binárních sklech podílejí přímo na stavbě strukturní sítě [3].

## 2.5.2 Struktura fosforečnanových skel

Fosfor patří mezi síťotvorné p-prvky, mezi nimiž se vyznačuje nejvyšší elektronegativitou, nejvyšší aciditou a nejvyšší ionizační energií. Ve skle se fosfor běžně vyskytuje s oxidačním číslem V.

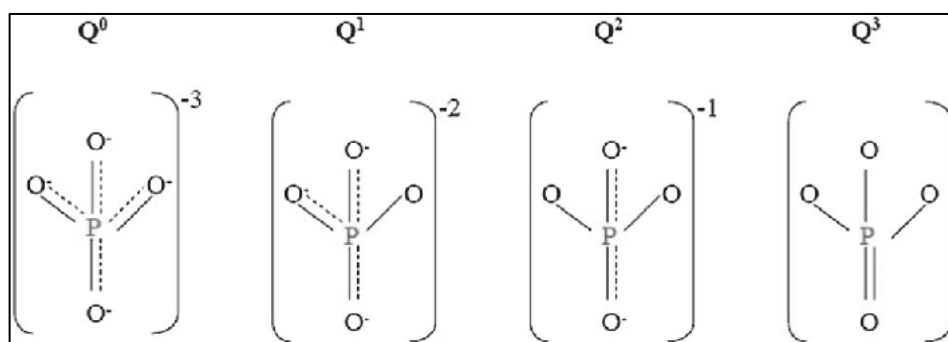
Sklotvorná složka fosforečnanových skel je  $P_2O_5$  a základní strukturální jednotkou je tetraedr  $PO_4^{3-}$ , kde je atom fosforu obklopen čtyřmi atomy kyslíku. Tyto tetraedry se však liší od tetraedrů křemíku. Fosfor má oproti křemíku jeden valenční elektron navíc, u tetraedrů tak dochází ke zkrácení vazeb P-O [8]. Jinak řečeno jeden atom kyslíku je vázán na fosfor dvojnou vazbou, zbylé tři atomy vytváří tzv. můstky, resp. mohou se navázat na jiné fosforečnanové tetraedry. Tvorbou takovýchto můstků mohou být jednotlivé tetraedry navzájem propojeny přes P-O-P vazby. Fosforečnanové tetraedry tak mohou vytvářet řetězce, prstence nebo rozvětvenou síť (obr. 2 (a)) [1].

Oxid fosforečný je nazýván síťotvorným oxidem z důvodu, že může vzniknout sklo obsahující pouze  $P_2O_5$ , který je však velice hygroskopický. Na vzduchu se roztéká v sirupovitou kyselinu metafosforečnou a to je příčinou proč jsou jeho vlastnosti ve skelné formě málo známé. Chemická odolnost se dá zvýšit přidáním modifikujících oxidů, jako jsou CaO,  $Na_2O$  nebo i ZnO, především ale oxidů prvků s vyšším mocenstvím [3]. Přídavkem takovýchto oxidů dochází k rozpadu P-O-P vazeb a k tvorbě nemůstkových kyslíků. Skelná struktura již neobsahuje pouze kovalentní P-O-P vazby, ale nově i vazby mezi nemůstkovými kyslíky a ionty modifikujících oxidů (obr. 2 (b)) [1].



**Obr. 2** - Struktura fosforečnanových skel [1]

Množství můstkových kyslíků v rámci tetraedrické strukturní jednotky lze charakterizovat symbolem  $Q^n$ .  $Q$  zde představuje anglický výraz quantity – množství, a dolní index  $n$  udává počet můstkových kyslíků na danou strukturní jednotku [1].  $Q^3$  tedy představuje tetraedr se třemi můstkovými kyslíky, který vytváří trojrozměrnou síť zvanou ultrafosforečnan.  $Q^2$  s dvěma můstkovými kyslíky představuje metafosforečnanové řetězce, zatímco difosforečnany s jedním můstkovým kyslíkem jsou charakterizovány symbolem  $Q^1$ ,  $Q^0$  pak reprezentuje orthofosforečnan, viz obr. 3 [1, 8]. Zápis  $Q^n$  symbolů není typický pouze pro fosforečnanová skla, ale např. i pro křemičitanová skla, která mají navíc symbol  $Q^4$  představující čtyři můstkové kyslíky [1].



**Obr. 3** - Jednotlivé typy tetraedrických fosforečnanových strukturních jednotek

## 2.6 Jednotlivé prvky ve studovaném skelném systému

### 2.6.1 Zinek

O zinečnato-fosforečnanová skla je v současnosti nemalý zájem, především z důvodu nízké teploty tání a nízké teploty skelného přechodu ( $T_g < 500^\circ\text{C}$ ). Skla systému  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$  patří mezi bezolovnatá skla o nízké teplotě tání, která se využívají např. jako optické vlnovody nebo zdroje pevnolátkových laserů [9]. Vzhledem k tomu, že je koeficient teplotní roztažnosti zinečnato-fosforečnanových skel blízký kovům, jsou tato skla často používána jako zátavové (spojovací) materiály mezi sklem a kovovými součástmi [10].

Oxidační číslo zinku nabývá nejčastěji hodnoty II. Podle množství  $\text{ZnO}$  ve fosforečnanových sklech se mění i koordinační číslo zinku. Od ultrafosforečnanů po

metafosforečnany se koordinační uskupení mění od  $ZnO_6$  po  $ZnO_4$ . Ve skelném systému  $50ZnO-50P_2O_5$  již výrazně dominuje  $ZnO$  v tetraedrech [11]. Vliv na strukturu fosforečnanových skel má zinek podle [10] takový, že snižuje množství  $Q^3$  jednotek a naopak zvyšuje množství  $Q^2$  jednotek, resp. podporuje tvorbu metafosforečnanových řetězců. Oxid zinečnatý má také tendenci potlačit krystalizaci fosforečnanových skel (hlavně polyfosforečnanů) a rozšířit tak jejich sklotvornou oblast [12]. Přídavek zinku také zvyšuje měrnou hmotnost a snižuje molární objem fosforečnanových skel. Změny molárních objemů s přidávkem  $ZnO$  nevykazují žádné výrazné zlomové linie, nejsou tedy předpokládány výrazné skokové změny při změně struktury [13]. Přítomnost zinku ve fosforečnanových sklech zároveň zvyšuje jejich chemickou odolnost a tím snižuje jejich rozpustnost ve vodných roztocích [9].

Z hlediska biomateriálů má zinek ve fosforečnanových sklech dobrý potenciál. Zinek byl objeven jako důležitý prvek pro stavbu kostí. Zároveň se oxid zinečnatý zabudovával do nativní vrstvy oxidu titaničitého na titanových implantátech, aby povrchové vrstvě propůjčil své antibakteriální vlastnosti [14]. V rámci biomateriálů zinek zlepšuje aktivitu osteoblastů (kostní buňka) nebo může být využit k léčbě nemocí způsobené nedostatkem zinku [12].

U křemičitých skel  $ZnO$  zvyšuje hustotu skel, a to více než  $CaO$ , ale méně než  $BaO$  a  $PbO$ . Křemičitá skla se  $ZnO$  mají nízkou tepelnou roztažnost. Viskozitu skloviny výrazně nemění, naopak zvyšuje povrchové napětí již hotového skla.  $ZnO$  zvyšuje chemickou odolnost skel, hlavně odolnost vůči vodě, páře a kyselinám. Schopnost vázat vodu je u  $ZnO$  velmi malá, špatně se hydratuje, a tuto vlastnost si zachovává, i když je součástí skelného systému.

### 2.6.2 Sodík

Z literatury bylo zjištěno, že přítomnost  $Na_2O$  ve fosforečnanových sklech způsobuje depolymerizaci sítě se strukturními jednotkami  $Q^3$ . Vytváří se tak větší množství nemůstkových kyslíků a narůstá tak počet  $Q^2$  strukturních jednotek [15]. Pomocí difrakčních metod byla sledována struktura  $NaPO_3$  ve sklech a bylo zjištěno, že koordinační číslo sodíku bývá ve skelné síti většinou 5 [16]. Dále byla měřena měrná hmotnost a molární objem binárního systému  $Na_2O-P_2O_5$  a bylo zjištěno, že oxid sodný má tendenci měrnou hmotnost skel nejdříve snižovat, minima dosahuje při 20 mol. %  $Na_2O$ , poté měrnou hmotnost fosforečnanových skel naopak zvyšuje. Podobnou závislost vykazovala i teplota skelného

přechodu  $T_g$ . Změna v kompoziční závislosti měrné hmotnosti a teploty skelného přechodu byla vysvětlována tím, že do 20 mol. %  $\text{Na}_2\text{O}$  převažuje množství koncových kyslíků na jeden sodík nad koordinačním číslem sodíku, resp. struktura může objemově narůstat. Naopak nad 20 mol. %  $\text{Na}_2\text{O}$  je již množství koncových kyslíků na jeden sodík menší a struktura se tak zhutňuje, měrná hmotnost roste [16].

Všeobecně patří sodík mezi jednomocné alkalické kovy, kde na jedné straně stojí Na spolu s Li, zatímco na druhé straně, již s odlišnými vlastnostmi stojí K, Rb a Cs. Sodík je například oproti draslíku ve struktuře skla docela pohyblivý. V křemičitých sklech sodík snižuje měrnou hmotnost a zvětšuje specifický objem, zhoršuje chemickou odolnost skelného systému a zvyšuje tepelnou roztažnost [3].

### 2.6.3 Titan

Prvek titan se do skel přimíchává ve formě oxidu titaničitého, který je v přírodě znám celkem ve třech modifikacích, a to rutil, anatas a brookit [3]. Bylo již vypracováno mnoho studií, které měly přiblížit chování oxidu titaničitého ve fosforečnanových sklech, zatím ale jeho povaha ještě není plně známá [17].

Ve skelném systému vystupuje titan s koordinačními čísly 4, 5 a 6 [17], přičemž převažuje koordinační číslo 6. Pravděpodobně vedle sebe však mohou koexistovat koordinační formy 6 i 4. Nízké koordinační číslo je podporováno vysokou tavicí teplotou, přítomností  $\text{TiO}_2$  do 0,5 % či nedostatkem alkálií. Naopak vyšší koordinační číslo je podporováno nízkými tavicími teplotami a acidním charakterem samotného skla [3].

$\text{TiO}_2$  může být složkou mnoha sklotvorných systémů (křemičitanových, boritanových a fosforečnanových), velmi stabilní systémy tvoří právě s  $\text{P}_2\text{O}_5$ . U titanových skel ale dochází ke dvěma protichůdným jevům, na straně jedné je schopnost tvořit skla a na straně druhé je schopnost tvořit nukleoly. Tyto schopnosti se u titanových skel vyskytují vedle sebe a závisí především na složení základního skla [3].

Během tavení  $\text{TiO}_2$  ani za vysokých teplot netěká, může však při tavení kmene vycezovat ke dnu agregátu. U fosforečnanových i křemičitých skel  $\text{TiO}_2$  zvyšuje hustotu, snižuje roztažnost a viskozitu [3]. U fosforečnanových skel  $\text{TiO}_2$  zlepšuje chemickou odolnost a zvyšuje pevnost, což je nejpravděpodobněji způsobeno provázáním jednotlivých fosforečnanových řetězců přes vazby P-O-Ti [18]. Přídavek  $\text{TiO}_2$  výrazně snižuje rozpustnost,

která souvisí právě s pevností skel [17, 19]. Všeobecně ve sklech  $\text{TiO}_2$  zvyšuje index lomu a pokud ve skle vytváří nukleoly, tak mají sytě bílý zákal [3].

Titan jako d-prvek je schopen barvit skla iontově, avšak pouze v jeho nižším oxidačním stupni ( $\text{Ti}^{3+}$ ), kdy za redukčních podmínek barví skla purpurově až fialově a to zejména ve fosforečnanových a boritofosforečnanových sklech. Redukce až na  $\text{Ti}^{2+}$  nastává jen výjimečně.  $\text{Ti}^{4+}$  sám výrazně nebarví, ale za přítomnosti některých polyvalentních přechodných prvků barvu skel silně ovlivňuje. Významné využití  $\text{TiO}_2$  jako barvicího prvku se používá v kombinaci s  $\text{CeO}_2$  pro dekorační skla. Získávají se tak barevné odstíny od citrónově žluté přes oranžovou až po temně červenou.

V článku [20] byl studován systém  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , kde byl nahrazován především oxid fosforečný oxidem titaničitým, při větším množství  $\text{TiO}_2$  tak docházelo ke tvorbě titaničitanů. Zajímavostí je, že všechna studovaná skla byla bezbarvá a při vyšším obsahu  $\text{TiO}_2$  byly detekovány dvě teploty skelného přechodu.

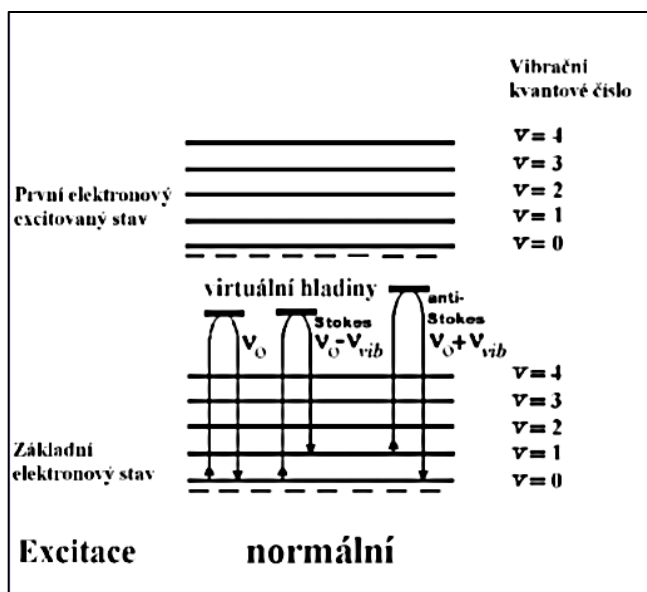
## 2.7 Metody studia struktury skel

V rámci této diplomové práce byly ke studiu struktury skel použity především vibrační a rezonanční spektroskopie. Dále byla studována mikrotvrdość jednotlivých skel, jejich povrchová energie a také rozpustnost v závislosti na složení. Pomocí termomechanické analýzy byly určeny charakteristické hodnoty definující sklo, jako např. teplota skelného přechodu.

### 2.7.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi vibrační metody studia struktury látek. Nese jméno po Chandrasekharu Venkatu Ramanovi, indickém fyzikovi a teoretikovi světla, který jako první asijský vědec získal v roce 1930 Nobelovu cenu za fyziku [21]. Pomocí monochromatického záření lze molekuly studované látky excitovat do tzv. virtuálních energetických stavů, při kterých dochází k vibracím molekuly. V Ramanově spektroskopii bývají nejintenzivnější symetrické vibrace, kdy dochází ke změně polarizovatelnosti vibrující molekuly. Změna polarizovatelnosti molekuly je hlavní podmínkou Ramanovy spektroskopie. Absorbovaná energie budícího záření může být emitována celkem třemi různými způsoby. Při pružném rozptylu se navrací záření o stejné energii, které se nazývá Rayleighův rozptyl.

Nepružný rozptyl má celkem dvě různé možnosti realizace. Stokesův rozptyl je děj, kdy je emitováno záření o nižší energii, než budící záření. Anti-Stokesův rozptyl je naopak děj, kdy je emitováno záření o vyšší energii (obr. 4). V Ramanově spektroskopii se využívá především Stokesova rozptylu, který je oproti anti-Stokesovu rozptylu častějším jevem, excitovaná molekula po návratu zůstane na energeticky vyšší vibrační hladině, než jaká byla původní [22].



Obr. 4 - Schéma energetických přechodů

Ramanovo spektrum tedy odráží charakteristický Stokesův rozptyl studované látky v jednotkách energie  $cm^{-1}$ . Z tvaru pásu lze například rozpoznat, zdali se jedná spíše o krystalickou či amorfni látku. Krystalická látka má jasný ostrý pás, zatímco pás amorfni látky bývá širší a neostrý.

### 2.7.2 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

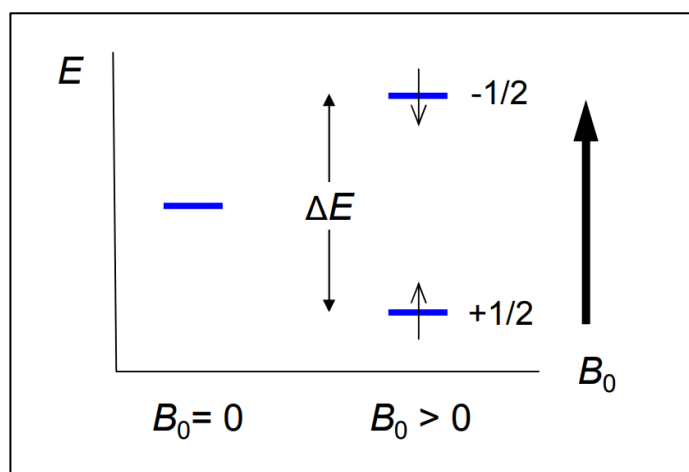
Nukleární magnetická rezonance je založena na principu interakce atomových jader (s nenulovým jaderným spinem) ve vnějším magnetickém poli s elektromagnetickým zářením. U metody NMR se využívá elektromagnetické záření o frekvenci desítek až stovek MHz (radiové vlny). Používá se ke kvalitativní analýze sloučenin, k identifikaci látek a k řešení struktury organických sloučenin. Nejčastěji se využívá pro sledování látek obsahující izotopy  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ,  $^{19}F$ ,  $^{29}Si$  a  $^{31}P$ .

Látky s nenulovým jaderným spinem  $I$  mají podle rovnice:

$$\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I \quad (1)$$

nenulový i magnetický moment  $\mu$ , který se pak vlivem vnějšího magnetického pole natočí buď ve směru, nebo proti směru tohoto pole. Symbol  $\gamma$  představuje gyromagnetický poměr jádra a  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta. Spin jádra  $I$  je dán kombinací spinů jednotlivých protonů a neutronů, které nabývají hodnot  $+1/2$  nebo  $-1/2$ , jaderný spin tak může nabývat řady celočíselných i poločíselných hodnot.

Vnější magnetické pole (indukce  $B_0$ ) vyvolává rozštěpení základního energetického stavu jádra na diskrétní hladiny. Počet hladin, respektive počet možných orientací vektoru magnetického momentu jádra, je rovno  $2I + 1$ , tedy pokud jaderný spin vodíku  $^1\text{H}$  je  $I = 1/2$ , dochází k rozštěpení na dvě hladiny podle obr. 5.



**Obr. 5** - Účinek magnetické indukce na atomové jádro  
s  $I = 1/2$

Energetický rozdíl mezi hladinami je pak dán vztahem:

$$\Delta E = \frac{\gamma B_0 \hbar}{2\pi}, \quad (2)$$

kdy  $h$  je Planckova konstanta. K magnetické rezonanci jádra dochází při absorpci elektromagnetického záření o frekvenci  $\nu$ , která odpovídá energetickému rozdílu mezi hladinami:

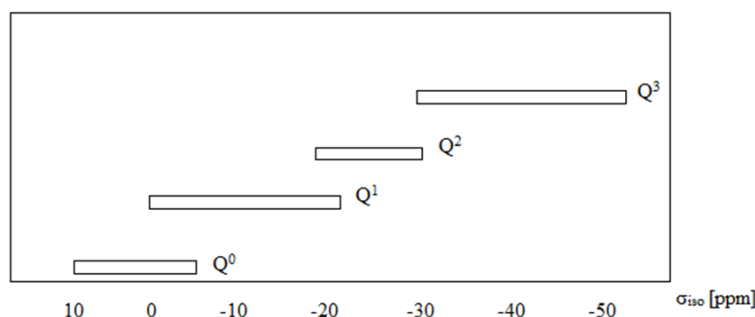


$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3)$$

Frekvence  $\nu$  je rovna frekvenci precesního pohybu (Larmorova frekvence), který koná vektor magnetického momentu jádra kolem osy vnějšího magnetického pole. Rezonance je obvykle dosahováno změnou magnetické indukce  $B_0$  při konstantní frekvenci  $\nu$ .

Skutečná hodnota magnetické indukce  $B$  působící na jádro atomu je ve skutečnosti nižší, než vnější indukce  $B_0$ . To je dáno stínícím účinkem elektronového obalu atomu a sousedních atomů vyjádřeným stínící konstantou  $\sigma$ , která nabývá hodnot cca.  $10^{-4}$  až  $10^{-2}$ . Vlivem tohoto stínícího účinku pak dochází k posunu rezonanční frekvence atomových jader. Posun signálů na frekvenční ose se vyjadřuje jako relativní veličina – tzv. chemický posun  $\delta$ . Různě stíněná jádra tedy rezonují při různých frekvencích. Absolutní hodnoty rezonančních frekvencí jsou řádově v MHz, zatímco rozdíl (posun) rezonančních frekvencí způsobený stíněním je řádově v Hz.

Studována fosforečnanová skla byla měřena metodou  $^{31}\text{P}$  MAS NMR, zkratka MAS znamená *magic angle spinning*. Jemně namletý vzorek je u této metody umístěn v ampuli a s vysokou rychlostí se otáčí kolem své osy pod tzv. magickým úhlem  $54,74^\circ$  vzhledem k ose vnějšího magnetického pole [22]. Rotací o frekvenci řádově v desítkách kHz dochází k zprůměrování anizotropií různých efektů, především anizotropie chemického posunu. Roztočením vzorku lze získat NMR spektra podobná úzkým a ostrým pásům roztokového NMR. Spektra statického NMR mají totiž u pevných látek široký a méně specifický charakter. Chemický posun jednotlivých strukturních jednotek fosforečnanových skel závisí na povaze kationtů přítomných ve struktuře skla a jeho intervaly, shrnuté v práci [23], jsou uvedeny na obr. 6.



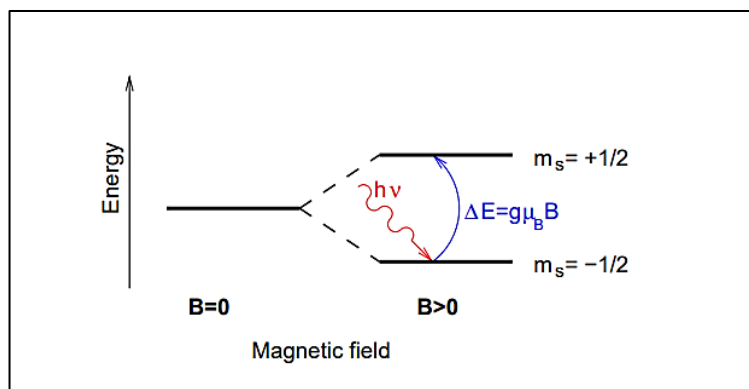
**Obr. 6** - Chemický posun jednotlivých strukturních jednotek fosforečnanových skel [8]

### 2.7.3 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Pomocí elektronové paramagnetické rezonance lze studovat tzv. paramagnetické látky, pro které je charakteristické, že mají minimálně jeden nepárový elektron. Elektron stejně jako jiné elementární částice má spin  $\vec{s}$  (vnitřní moment hybnosti), jehož velikost je dána spinovým kvantovým číslem  $s = 1/2$ . Orientace spinu je pak dána magnetickým spinovým kvantovým číslem  $M_s = \pm 1/2$ . Každý elektron má zároveň i magnetický moment  $\vec{\mu}_e$ , který je vůči spinu opačně orientovaný. Pokud se elektron nenachází v magnetickém poli, je orientace jeho vektoru zcela náhodná a výsledný magnetický moment je nulový. V přítomnosti magnetického pole ale dochází k rozštěpení původní degenerované energetické hladiny na hladiny nedegenerované, jejichž počet závisí na celkové hodnotě spinu všech elektronů s nespárovaným spinem, tedy  $S = \sum s_i$ . Počet nedegenerovaných energetických hladin pak nabývá hodnot podle  $2S + 1$ . Energetický rozdíl mezi rozštěpenými hladinami je přímo úměrný magnetické indukci vnějšího magnetického pole  $B$ . Pokud je vzorek následně vystaven působení elektromagnetického záření o frekvenci  $\nu$ , dojde k rezonanční absorpci, kdy platí tzv. rezonanční podmínka:

$$\Delta E = h\nu = g_e\mu_B B, \quad (4)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $g_e$  je faktor spin-orbitální interakce volného elektronu a jeho hodnota je 2,00232. V molekulách a atomech je hodnota tohoto g-faktoru vlivem okolí poněkud změněná. Ve výsledku je tedy jeho hodnota dána polohou pásu v EPR spektru a má tedy podobný význam jako chemický posun v NMR. Symbol  $\mu_B$  je Bohrov magneton odpovídající hodnotě  $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ . K účinné absorpci záření dojde pouze při splnění rezonanční podmínky, obr. 7.



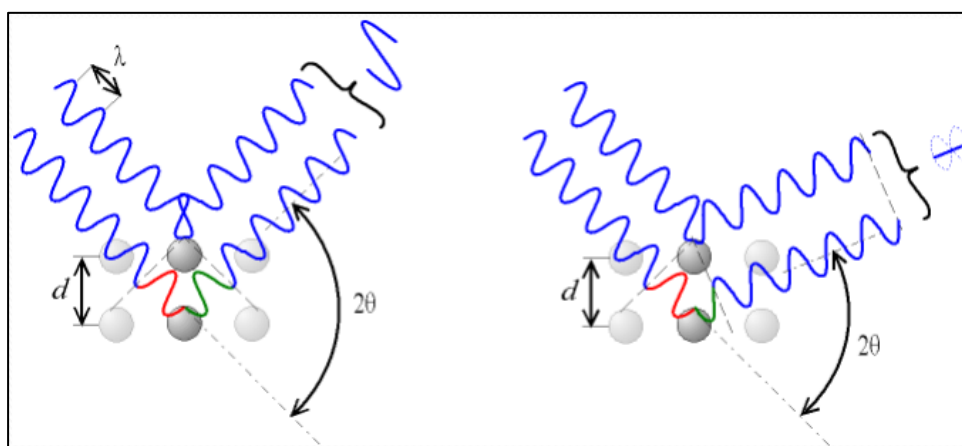
**Obr. 7** - Rozštěpení energetických hladin vlivem magnetického pole a následná absorpce záření

Má-li studovaná látka i nenulový jaderný spin  $I$  a tedy i nenulový magnetický moment jádra  $\mu$ , dochází k interakci tohoto magnetického momentu spolu s magnetickým momentem elektronu. Rezonanční čára se pak štěpí na takzvané multiplety. Jaderné spinové číslo může nabývat nejen poločíselných, ale i celočíselných hodnot, ke štěpení rezonanční čáry pak dochází podle  $2 \cdot I + 1$ . Tato interakce se jmenuje hyperjemná interakce a v EPR spektru se projevuje tzv. hyperjemným štěpením, jehož velikost je dána konstantou hyperjemného štěpení  $A$  [24].

#### 2.7.4 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce je jednou z hlavních metod, která se používá ke strukturní analýze látek. Pomocí XRD lze určit tvar elementární buňky, stanovit pozice atomů či molekul a určit vzdálenosti a vzájemné úhly mezi jednotlivými atomy a molekulami. RTG difrakcí lze tak určit zastoupení krystalické a amorfni fáze ve studované látce či rozlišit jednotlivé polymorfické a alotropické struktury. V neposlední řadě stoupá zájem o studium tenkých vrstev a nanomateriálů právě RTG difrakcí.

Samotný difrakční proces lze popsat tak, že rentgenové záření rozkmitá elektronové obaly atomů a ty se následně stanou zdrojem sekundárního koherentního rentgenového záření. Interferencí tohoto sekundárního záření dojde v některých směrech k zesílení intenzity, v jiných naopak k zeslabení (viz obr. 8), což vytváří difrakční obrazec. Světlé proužky odpovídají konstruktivní interferenci, tmavé naopak destruktivní interferenci.



**Obr. 8** – Interference difraktovaného rentgenového záření

Konstruktivní interference difraktovaného záření splňuje podmínky tzv. Braggova zákona a lze ji vyjádřit Braggovou rovnicí:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (5)$$

kde  $d$  je vzdálenost mezi jednotlivými rovinami,  $\theta$  je úhel difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření a  $n$  jsou celočíselné hodnoty představující jednotlivé roviny (obr. 8). RTG difrakcí lze tak určit přesné parametry elementárních buněk ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) a pomocí indexů  $h$ ,  $k$ ,  $l$  (Millerovy indexy) definovat jednotlivé roviny atomů.

### 2.7.5 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza patří mezi metody termické analýzy. Pomocí TMA se měří deformační změny materiálu v závislosti na teplotě, resp. je sledována teplotní roztažnost daného vzorku. TMA tak umožňuje určit důležité technologické parametry. Při analýze skelných materiálů se nejčastěji sleduje teplota skelného přechodu  $T_g$ , koeficient teplotní roztažnosti  $\alpha$  a také teplota měknutí  $T_d$ . K získání těchto základních vlastností se běžně používá expanzní sonda.

TMA se dále používá pro fázové analýzy, pro určování teploty tepelného rozkladu studované látky, pro určení viskozity, objemové relaxace či smrštění tuhých látek a mnoho dalších.

### 2.7.6 Mikrotvrdot podle Vickerse

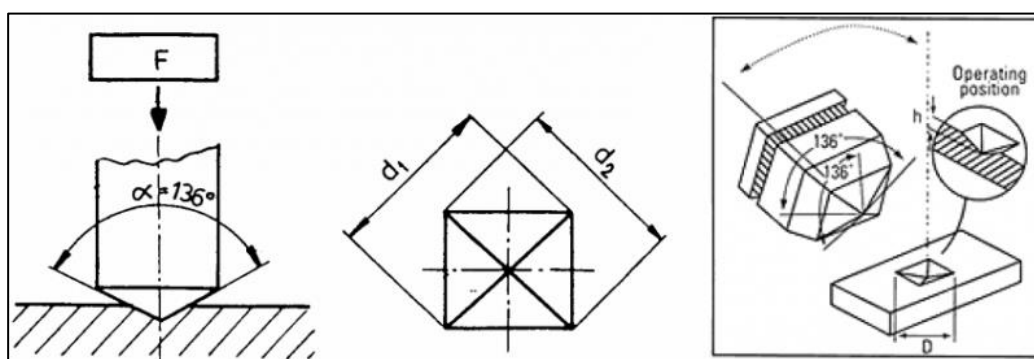
Tvrdot je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa nebo jako odpor materiálu proti lokální plastické deformaci způsobené zatěžovacím tělesem - indentorem. Tvrdot skel je běžně určovaná pomocí Mohsovy stupnice tvrdosti anebo pomocí Vickersovi metody, která je vhodná pro testování křehkých a tvrdých materiálů. Pokud je zatížení působící na indentor menší než 200 g, jedná se o mikrotvrdot [25].

Při této metodě je do studovaného materiálu vtlačován pravidelný čtyřboký diamantový jehlan se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem  $136^\circ$  mezi protilehlými stěnami (obr. 9) [25]. Pro určení mikrotvrdoti je následně měřena úhlopříčka vzniklého čtvercového otisku a dosazena do vzorce:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136}{2}}{d^2}, \quad (6)$$

kde  $F$  je hodnota maximálního zatížení v  $N$ ,  $d$  je velikost úhlopříčky v  $mm$ . Rovnici (6) pak můžeme upravit na tvar (7). Rozměr mikrotvrdosti pak vychází v  $[N \cdot mm^{-2}]$ , resp. v  $[MPa]$ .

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (7)$$



**Obr. 9** - Diamantový indentor ve tvaru čtyřbokého jehlanu

Mikrotvrdost oxidových skel podle Vickerse nabývá hodnot mezi 2 až 8 GPa, pro nitridová skla dosahuje hodnot například až 11 GPa. Pro porovnání tvrdost diamantu je kolem 100 GPa. Boritá, germanicitá a fosforečnanová skla bývají všeobecně měkčí než křemičitá skla, chalkogenidová skla vykazují ještě nižší hodnoty [6].

### 2.7.7 Povrchová energie

Povrchová energie pevných látek, resp. povrchové napětí u látek kapalných, je jedna z vlastností povrchové vrstvy daných materiálů. Molekuly na fázovém rozhraní mají odlišnou energii, než molekuly v objemové fázi a ty pak mají rozdílné vlastnosti a chování než molekuly v povrchové vrstvě. Tyto úkazy se pak souhrnně označují jako povrchové jevy. Čím větší relativní zastoupení pak mají molekuly na fázovém rozhraní, tím větší je pak vliv povrchových jevů na celkové vlastnosti studovaného systému.

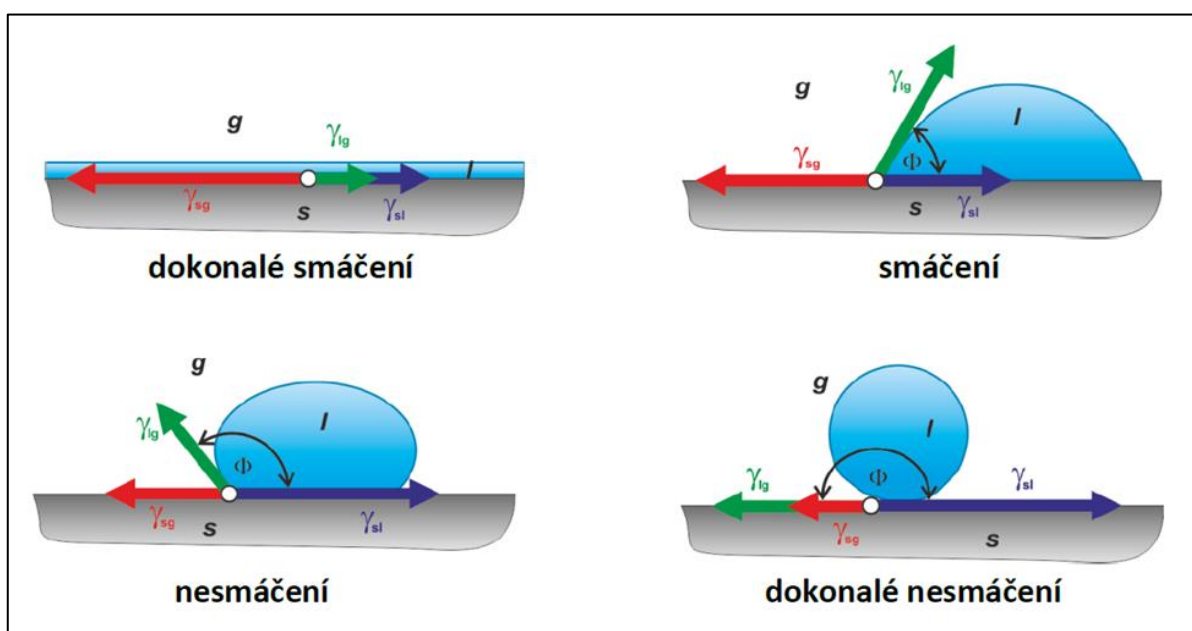
Povrchová energie pevných látek je definována jako energie (práce) potřebná ke zvětšení povrchu o jednotku plochy podle vzorce:

$$dW_{rozhr} = \gamma \cdot dA, \quad (8)$$

kde  $dW$  je povrchová práce, potřebná pro převod molekul z objemu na povrch, veličina  $dA$  je diferenciál plochy a  $\gamma$  je konstanta úměrnosti označována právě jako povrchová energie [ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ]. U kapalin se  $\gamma$  nazývá povrchové napětí s jednotkami [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]. Je definováno jako tečná síla působící ve směru povrchu na úsečku jednotkové délky. Povrchové napětí a povrchová energie jsou vlastně dva názvy pro jednu a tu samou veličinu ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2} = \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) [26].

Povrchové napětí kapalin je poměrně dobře měřitelné, ale povrchovou energii pevných látek lze měřit pouze nepřímou. Povrchové napětí lze měřit například pomocí kapilárních jevů kapalin, metodou rotující kapky anebo lze měřit rozptyl světla na hladině kapaliny aj. [26]

Pravděpodobně nejpoužívanější metoda k zjištění povrchové energie je měření kontaktního úhlu. Jde o měření úhlu mezi kapkou kapaliny na povrchu pevné látky, kdy tzv. úhel smáčení závisí na povrchových napětích jednotlivých fází. Jednotlivá povrchová napětí jsou charakterizována indexy s – solid (pevná látka), l – liquid (kapalná látka) a g – gas (plynná látka) (viz obr. 10).



**Obr. 10** – Smáčivé vlastnosti kapky kapaliny na povrchu pevné látky

Vztahy mezi povrchovými napětími daných fází jsou charakterizovány Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (9)$$

Kontaktní úhel může být stanoven přímým goniometrickým měřením, kdy je např. přisedlá kapka pozorována speciálním okulárem, který umožňuje přímo odečíst daný úhel smáčení, nebo se využívají nepřímé tenziometrické metody.

V případě pevných látek povrchová energie odráží afinitu povrchu daného materiálu k jinému materiálu, tedy adhesivní vlastnosti povrchu. U fosforečnanových bioskel je to např. schopnost adsorpce proteinů neboli růstu buněk na jejich povrchu [27]. Všeobecně jsou skla považována za materiály s vyšší povrchovou energií [27]. Metoda měření kontaktního úhlu je vhodná pro charakterizaci té nejtenčí povrchové vrstvy (cca. 0,5 nm). U fosforečnanových skel je očekáván především polární charakter, který je připisován vazbám P-O-P [28]. Podle [29] smáčivost fosforečnanových skel s přídavkem TiO<sub>2</sub> relativně klesá.

### 2.7.8 Rozpustnost

Vzhledem k tématu této diplomové práce je níže popsána rozpustnost pouze pro fosforečnanová skla. Křemičitanová skla mohou být rozpustná v závislosti na složení.

Hlavním důvodem, proč je o fosforečnanová skla takový zájem, je jejich schopnost se kompletně rozpustit ve vodných roztocích na bezpečné nejedovaté produkty rozpouštění. Rozpouštěcí rychlost je velmi citlivá na skelné složení. V případě skelného P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dochází při rozpouštění k přetrhání P-O-P vazeb, ale při rozpouštění meta- nebo polyfosforečnanů přetrhání P-O-P vazeb není nezbytné. Hydrataci může nejdříve podléhat uzavřený menší řetězec, naopak rozsáhlý fosforečnanový řetězec může zůstat zpočátku nedotčený a k jeho hydrolyze může dojít až po počáteční hydrataci malých řetězců, ale s nižší rychlostí [1]. Všeobecně se dá říci, že rozpustnost klesá spolu s klesajícím obsahem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resp. čím více P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tím více dané sklo podléhá působení vodných roztoků nebo atmosférické vlhkosti.

Chemická odolnost u fosforečnanových skel se zvyšuje přídavkem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO či dalšími prvky s vyšším mocenstvím, jako např. TiO<sub>2</sub>, který rozpustnost fosforečnanových skel výrazně snižuje [29]. Je zajímavostí, že dehydratací roztoků binárních alkalických fosforečnanových skel je lze zpětně obnovit ve sklovitém stavu.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Příprava vzorků

#### 3.1.1 Vstupní suroviny

Níže uvedené chemikálie byly použity pro výrobu jedné série ternárních a jedné série kvaternárních skel.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – čistota p.a., koncentrace 85%,  $\rho = 1,685 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , PENTA

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  - čistota p.a., Sigma-Aldrich

$\text{NaPO}_3$  – čistota p.a., Sigma-Aldrich

$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  – čistota p.a., Sigma-Aldrich

$\text{ZnO}$  – čistota p.a., Sigma-Aldrich

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – čistota p.a., Sigma-Aldrich

$\text{TiO}_2$  – čistota p.a., Sigma-Aldrich

Pro přípravu tenkých vrstev byl použit titanový plíšek o rozměrech 10x10x1 mm. Vlastnosti komerčně čistého titan (Titan Grade 2) od firmy INKOSAS jsou:

$$\rho = 4,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\alpha = 9,7\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

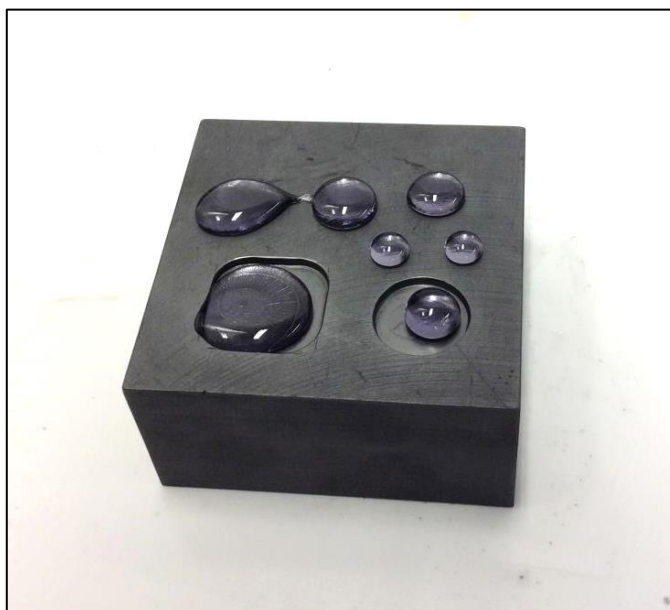
$$\text{alotropická přeměna fáze } \beta = 910 \pm 15^\circ\text{C}$$

#### 3.1.2 Příprava skel

Byly připraveny celkem dvě série fosforečnanových skel. První sérii tvořila tři ternární skla o totožném složení ( $10\text{Na}_2\text{O}-40\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ ), ale připravená z odlišných výchozích látek. Druhá série obsahovala kvaternární skla o složení  $10\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-x\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$ . Všechna skla byla připravována v korundovém kelímku a postup byl vždy takový, že práškové složky se postupně a opatrně vmíchaly do 85% kyseliny orthofosforečné. Hmotnost vstupních surovin byla napočítána tak, aby bylo získáno celkem 15g skla. Takto připravená směs se umístila do kalcinační pece, která byla předehřata přibližně na  $200^\circ\text{C}$ . Teplota pece se opatrně zvedala nahoru, aby se snížilo riziko vypěnění viskózní směsi z kelímku. Přibližně při  $700^\circ\text{C}$ , kdy byly kalcinační procesy již u konce a směs byla odpařená dosucha, byl kelímek přemístěn do syntézní pece, která byla předehřatá na  $1100 - 1450^\circ\text{C}$  podle složení skla,



s rostoucím obsahem  $\text{TiO}_2$  teplota tavení rostla. Skla byla vylévána do grafitové formy tak, aby bylo získáno minimálně jedno objemově větší sklo, jedno střední a dvě malé pecičky (viz obr. 11). Skla se nechávala i po dobu několika hodin na předeřáté formě ( $320^\circ\text{C}$ ), aby měla možnost zrelaxovat. Následně po vychladnutí byla skla přehledně označena a uložena do exsikátoru z důvodu hygroskopických vlastností fosforečnanových skel.



**Obr. 11** – Grafitová forma s připraveným sklem  
 $5\text{TiO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}35\text{ZnO-}50\text{P}_2\text{O}_5$

### 3.1.3 Příprava vrstev

K přípravě vrstev byly vybrány celkem tři typy skel. Skla s 0, 3 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$  byla namleta na jemný prášek, ze kterého byla připravena suspenze v acetonu. Ta byla kapátkem nanášena na rotující titanový substrát o rozměrech  $1 \times 1$  cm a výšce 1mm. Pomocí spin coatingu byla na plíšku vytvořena tenká konzistentní prášková vrstva. Takto připravený vzorek byl následně usušen a poté vypálen v peci při teplotě  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$  v závislosti na složení.

## 3.2 Měrná hmotnost a molární objem

Ke stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu skel byla použita hydrostatická metoda založená na Archimédově zákoně. Větší objemové sklo bylo nejprve zváženo na

čtyřmístných analytických vahách a byla zaznamenána jeho hmotnost  $m_1$  na vzduchu. Poté bylo sklo pomocí tenkého měděného drátku zavěšeno na stojánek (závěsné vážení) a ponořeno do kádinky s toluenem, který je k fosforečnanovým sklům inertní. Kádinka s toluenem se nedotýkala vážní desky. Byla odečtena hmotnost  $m_2$  a pomocí rovnice (10) vypočtena měrná hmotnost  $\rho_s$  jednotlivých skel.

$$\rho_s = \rho_1 \cdot m_1 / (m_1 - m_2), \quad (10)$$

kde  $\rho_1$  je hustota toluenu. Ze zjištěné měrné hmotnosti byl následně vypočten molární objem  $V_m$  každého skla podle vztahu:

$$V_M = M_s / \rho_s, \quad (11)$$

kde  $M_s$  je střední molární hmotnost daného skla a je počítána podle vzorce:

$$M_s = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + x_3 \cdot M_3 + x_4 \cdot M_4, \quad (12)$$

kde  $x$  představuje molární zlomek daného oxidu a  $M$  je jeho molární hmotnost.

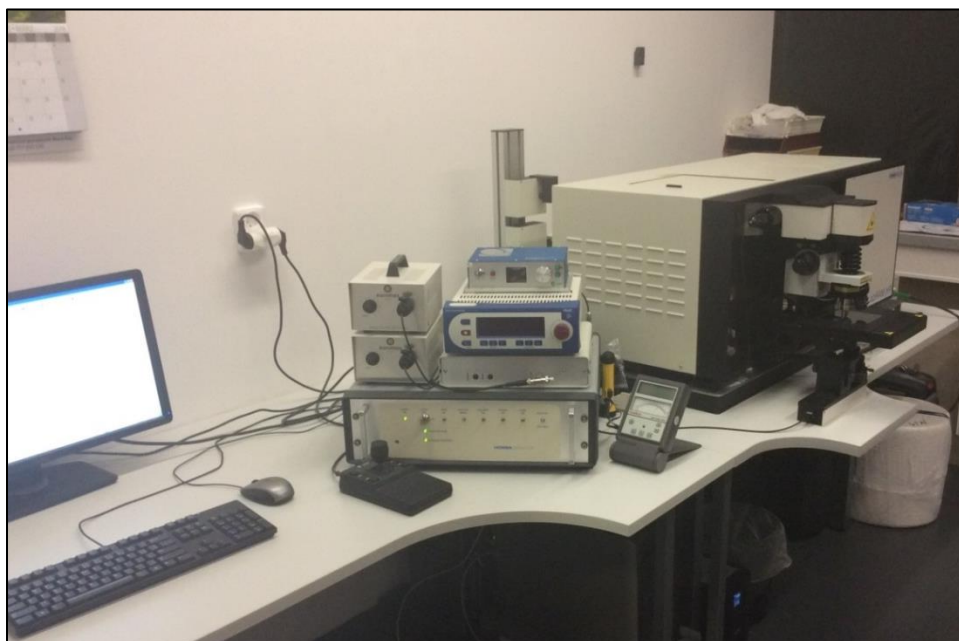
### 3.3 Ramanova spektroskopie

Ke studii připravených vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie byl použit Ramanův spektrometr LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon). K excitaci molekul byl vybrán Nd:YAG laser s vlnovou délkou 532 nm. Spektra byla měřena v rozsahu 60–1760  $\text{cm}^{-1}$  a snímána 10-20 skeny s délkou expozice 1 sekunda. Byla použita difrakční mřížka se 600 vrypů na mm. Použitý výkon laseru byl 5mW. Spektra byla zpracována pomocí softwaru LabSpec 5 (Horiba Jobin-Yvon), obr. 12.

### 3.4 Nukleární magnetická rezonance

Studovaná objemová skla byla v rámci NMR spektroskopie měřena na přístroji Ascend™ 500 (obr. 13) od firmy Bruker s magnetem 11,74 T a sondou o průměru 3,2 mm. Byla měřena jak  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spektra, tak i  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spektra. Jemně namleté vzorky byly umístěny do zirkonové ampule a měřeny pod magickým úhlem  $54,74^\circ$  s rotací vzorku o frekvenci 15 kHz, délka pulsu byla 0,7  $\mu\text{s}$ , výkon 53 W. Jako sekundární standart

byl použit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\delta = 0,9$  ppm). Měřená data byla analyzována softwarem TopSpin 3.2 (Bruker).



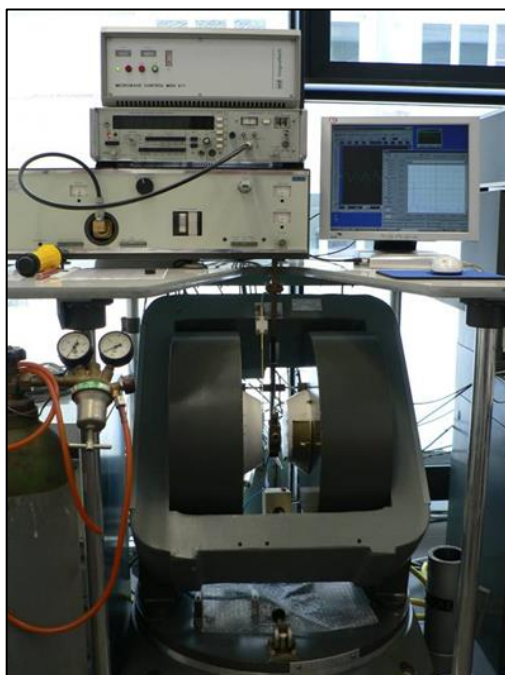
**Obr. 12** - Ramanův spektrometr LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon)



**Obr. 13** - Přístroj Ascend™ 500 pro měření nukleární magnetické rezonance

### 3.5 Elektronová paramagnetická rezonance

Elektronová paramagnetická rezonance byla měřena u vzorků s 1 až 20 mol. %  $\text{TiO}_2$  na přístroji ERS-221 (ZWG Berlin), viz obr. 14. K měření bylo použito mikrovlnné záření o frekvenci přibližně 9,5 GHz (cca  $\lambda = 3$  cm) a intenzita magnetického pole kolem 0,35 T. Hrubě nadrcené vzorky skel byly umístěny do křemenné ampule.



**Obr. 14** - Přístroj ERS-221 pro měření elektronové magnetické rezonance

### 3.6 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce byla měřena u určitých vybraných vzorků a především u sklokeramických vrstev. K měření byl použit difraktometr AXS D8 (obr. 15) od firmy Bruker s vertikálním goniometrem v uspořádání  $\theta, \theta$ . Objemová skla byla pro měření namleta na jemný prášek, tenké vrstvy zůstaly v nezměněném stavu.

### 3.7 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza všech připravených skel i tenkých vrstev byla provedena na přístroji Q400 TMA (obr. 16) od firmy TA Instruments. Měření probíhalo v atmosféře dusíku

o průtoku 10 ml/min, vzorky byly zahřívány rychlostí 10°C/min. U všech měření byla použita expanzní sonda s přítlakovou silou 0,050 N. Z expanzních křivek jednotlivých vzorků byla následně pomocí programu Universal Analysis 2000 vyhodnocena teplota skelného přechodu  $T_g$ , dilatační teplota měknutí  $T_d$  a teplotní koeficient roztažnosti  $\alpha$ .



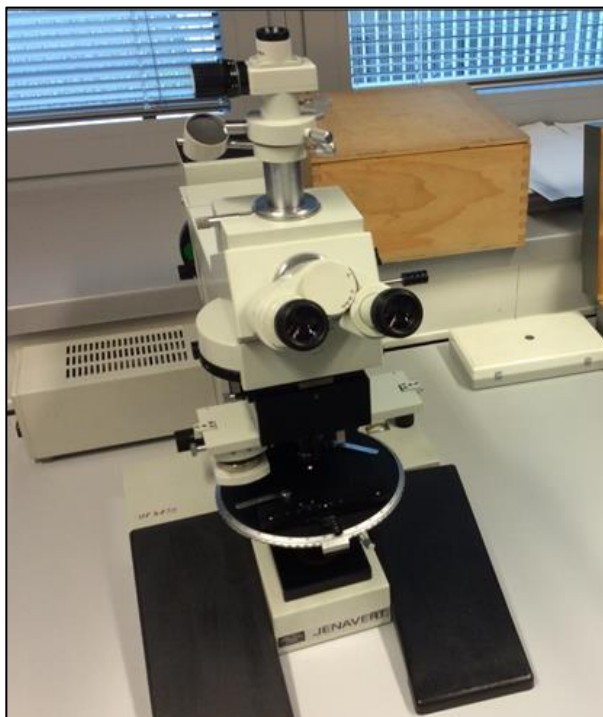
**Obr. 15** - Přístroj AXS D8 pro rentgenovou difrakci



**Obr. 16** - Přístroj Q400 TMA pro měření termomechanické analýzy

### 3.8 Mikrotvrдость

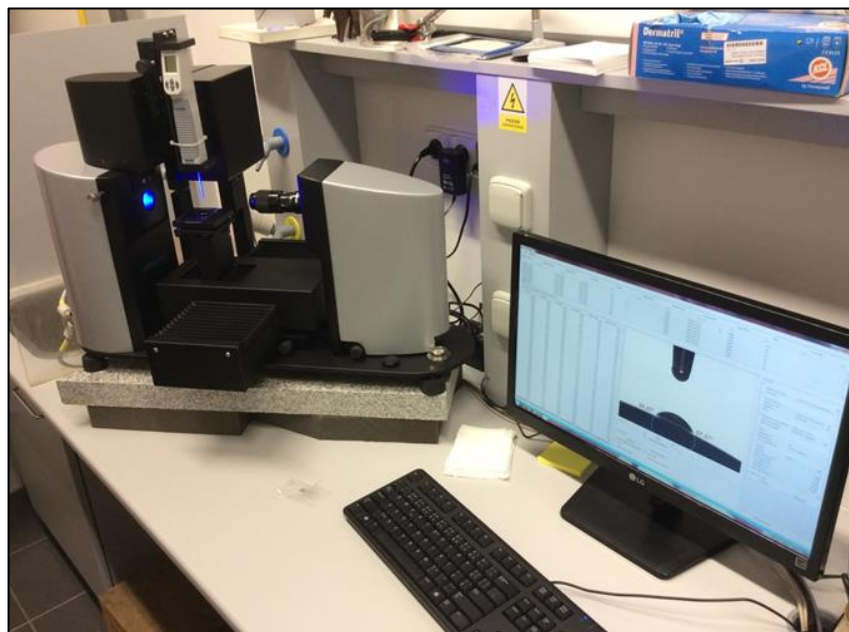
Mikrotvrдость podle Vickerse byla u všech studovaných vzorků měřena na optickém mikroskopu JENAVERTE (obr. 17), na kterém byl připevněn speciální přídavný nástavec pro měření mikrotvrđosti. Při měření bylo používáno celkové optické zvětšení 200x a zatížení indentoru 0,784532 N. Jednomu dílku na měřící stupnici byla vypočtena hodnota 0,4866446  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 17** - Optický mikroskop JENAVERTE s přídavným nástavcem pro měření mikrotvrđosti

### 3.9 Povrchová energie

Povrchová energie byla měřena na optickém tenziometru Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko) (obr. 18); metodou měření kontaktního úhlu přisedlé kapky (sessile drop method). Jako testovací kapaliny o známém povrchovém napětí byly vybrány glycerol (polární) a diiodmethan (nepolární). Pro přesné dávkování 1  $\mu\text{l}$  kapaliny byla použita automatická mikropipeta. Pro každou kapalinu a každý vzorek bylo provedeno jedno měření, pro výpočet hodnoty kontaktních úhlů byly použity hodnoty v ustáleném stavu. Povrchová energie byla vypočtena metodou Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) [30] pomocí firemního softwaru OneAttensin.



**Obr. 18** - Tenziometr Attension Theta pro měření povrchové energie

### 3.10 Rozpustnost

Ke sledování rozpustnosti byla vybrána skla o 0, 1, 7 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$ . Od každého typu skla byly vybrány celkem dva vzorky, jeden umístěn do 100 ml demineralizované vody a druhý do 100 ml fyziologického roztoku (0,9 % roztok NaCl). Tato skla byla umístěna celkem do osmi Erlenmeyerových baněk o objemu 250 ml a ty byly upevněny do třepačky LT 3 od firmy NEDFORM s.r.o, viz obr. 19.



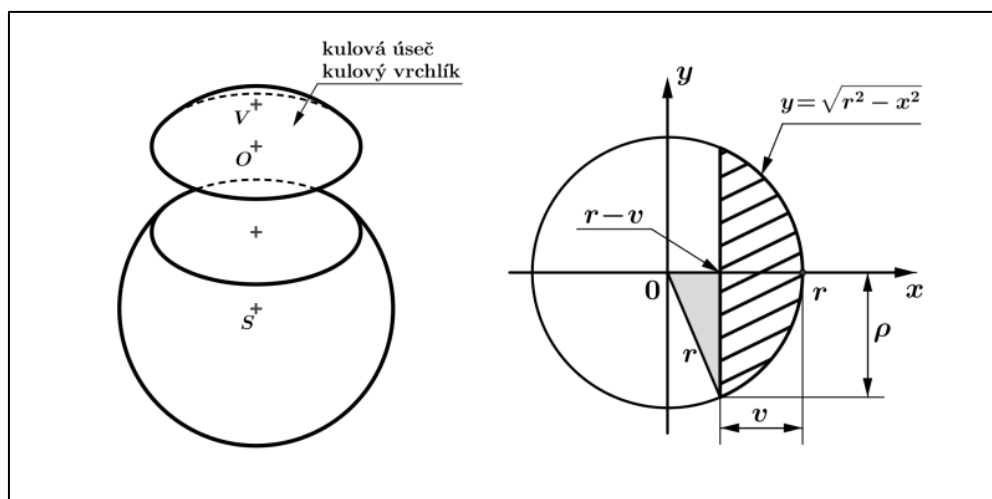
**Obr. 19** - Třepačka LT 3 s vybranými skly  
v Erlenmeyerových baňkách

Každé sklo bylo ještě před samotným testováním rozpustnosti zváženo na pětimístných analytických vahách a zároveň byly změřeny rozměry každého skla pomocí digitálního posuvného měřítka s přesností na setiny milimetru. U každého skla byl vypočten jeho objem a povrch podle odvozených vzorců pro výpočet objemu a povrchu koule. Objem a povrch skel, která se svým tvarem nejvíce podobala kulovému vrchlíku, byly vypočteny podle vzorců:

$$V = \frac{\pi v}{6} (3\rho^2 + v^2) \quad (13)$$

$$S = 2\pi r v + \pi\rho^2 \quad (14)$$

Symbol  $v$  zde představuje výšku vrchlíku a  $\rho$  poloměr kruhu neboli podstavy kulového vrchlíku (obr. 20). Poloměr koule  $r$  byl vypočten pomocí Pythagorovy věty.



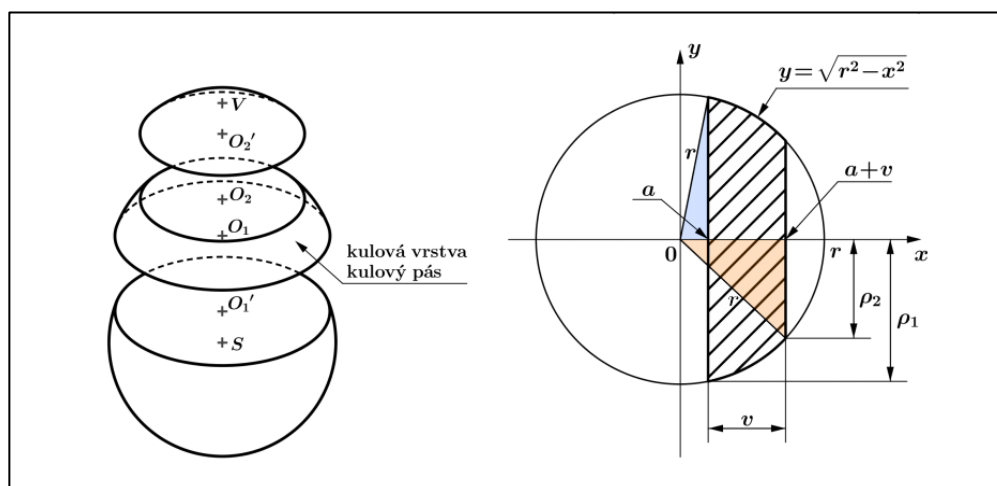
**Obr. 20** - Kulový vrchlík s pomocnými popisky pro výpočet objemu a povrchu

Objem a povrch skel, která svým tvarem nejvíce připomínala skoro celou kouli, které naopak jakoby kulový vrchlík chyběl, byly vypočteny podle vzorců (15) a (16). Vypočetl se objem a povrch pro polovinu koule a přičetl se objem resp. povrch pro kulový pás:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{\pi v}{6} (3\rho_1^2 + 3\rho_2^2 + v^2) \quad (15)$$

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi r v + \pi\rho^2 \quad (16)$$





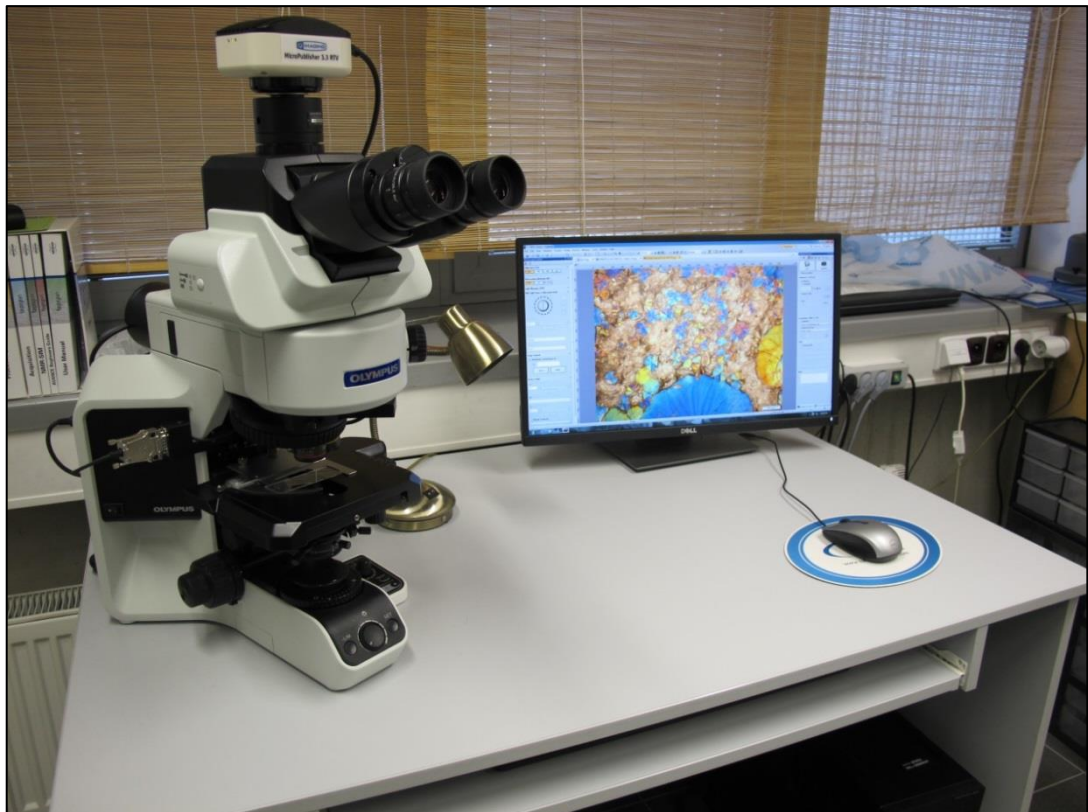
**Obr. 21** - Kulového pás s pomocnými popisky pro výpočet objemu a povrchu

Pro sledování rozpustnosti byly jako reprezentativní vybrány vzorky s 0, 1, 7 a 15 mol. % TiO<sub>2</sub>, která byla ponechána v neupraveném nativním stavu. Od každého ze zvolených typů skel byla vybrána celkem dvě skla, jedno umístěno do demineralizované vody a druhé do fyziologického roztoku (0,9 % roztok NaCl). Každé sklo pak bylo v určitý den vyjmuto, usušeno a zváženo.

V rámci tohoto pokusu byl počítán zvyšující se úbytek hmotnosti na jednotku plochy a rychlost rozpouštění studovaných skel. Úbytek hmotnosti se vztahoval k původní hmotnosti na začátku sledování rozpustnosti. Takto stanovená změna hmotnosti se pak v každém kroku vztahovala na jednotku původní plochy vzorku. Naopak okamžitá rychlost rozpouštění byla spočítána pomocí derivace změny hmotnosti na jednotku plochy. V tomto případě se změna hmotnosti stanovovala rozdílem mezi dvěma experimentálními body. Z rozdílu hmotností byla určena aktuální hodnota objemu a pomocí Řešitele programu Microsoft Excel byla hledána tloušťka odleptané vrstvy odpovídající změně objemu. Hodnota tloušťky odleptané vrstvy byla odečtena od původního poloměru a výšky vrchlíku a z nově získaných údajů byl vypočten nový povrch kulového vrchlíku. Tento experiment se od běžně uváděných v literatuře lišil tím, že byl zohledněn zmenšující se povrch vzorků. Skutečnost, že reálný tvar vzorku nebyl dokonalý kulový vrchlík, se během měření výrazně neprojevila, rychlosti rozpouštění se po odleptání povrchové vrstvy u všech vzorků ustálily na konstantních hodnotách.

### 3.11 Optická mikroskopie

Na optickém mikroskopu Olympus BX53M (obr. 22) byla sledována objemová skla během jejich procesu rozpouštění a také tenké vrstvy. Mikroskop byl vybaven kamerou s vysokým rozlišením, nabízel možnosti využití různých polarizačních filtrů, pozorování vzorku v tmavém poli a živý obrazový výstup s možností jeho záznamu. Software mikroskopu umožňoval snímání obrazu ve vysokém dynamickém rozsahu (HDR - high dynamic range) a také zvýšení hloubky ostrosti (EFI – extended focus imaging).



**Obr. 22** - Optický mikroskop Olympus BX53M

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro lepší přehlednost jsou křivky spojující experimentální body ve všech grafech pouze pro vedení očí.

### 4.1 Příprava skel

Postupem uvedeným v kapitole 3.1.2 bylo připraveno sklo 50ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (sklovitý metafosforečnan zinečnatý) ze ZnO a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%). Toto sklo bylo připraveno jednak pro zvládnutí přípravy skel, ale především jako prekurzor pro přípravu základního ternárního skla. K charakterizaci skla byla použita Ramanova spektroskopie, která potvrdila metafosforečnanovou strukturu. Pomocí TMA byla nalezena hodnota T<sub>g</sub> = 415,6 °C a koeficient teplotní roztažnosti  $\alpha = 6,36 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ .

Série ternárních skel o složení 10Na<sub>2</sub>O-40ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> byla připravována třemi různými způsoby k posouzení, jestli by příprava z různých výchozích složek měla vliv na strukturu a sledované vlastnosti studovaných skel. Na základě výsledků pak bylo rozhodnuto o vhodné technice přípravy studovaných skel. Z literatury nebylo zjištěno, zdali se různě připravená skla o stejném složení liší svými vlastnostmi.

Tři skla o totožném složení byla připravována z různých vstupních surovin (v.s.), která do systému přinesla požadovaný oxid. Použité výchozí látky jsou zaznamenány v tab. 1.

**Tab. 1** – Výchozí látky použité pro jednotlivé způsoby přípravy skla 10Na<sub>2</sub>O-40ZnO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

10Na <sub>2</sub> O-40ZnO-50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	v.s. - Na <sub>2</sub> O	v.s. - ZnO	v.s. - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1.NZP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZnO	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)
2.NZP	NaPO <sub>3</sub>	Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaPO <sub>3</sub> + Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3.NZP	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZnO	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>

Z pohledu náročnosti přípravy se jako nejsnadnější jevila příprava skla 1.NZP. Příprava 2. NZP, kdy se smísily již dvě hotové práškové skelné složky a rovnou umístily do syntetizační pece, byla sama osobě snadná. Předcházela ji ale příprava skla ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, které bylo následně rozemleto na prášek. Jako druhá skelná složka byl použit komerční NaPO<sub>3</sub> od Sigma-Aldrich. Příprava tohoto skla tedy obsahovala celkem dva kroky. Příprava 3.NZP byla

spojena s problémovou kalcinací, v připraveném skle zůstaly bublinky pravděpodobně amoniaku a oxidu uhličitého.

Struktura připravených skla byla charakterizována Ramanovou spektroskopií. Ve spektrech všech tří skel byly nalezeny charakteristické pásy při energiích  $700\text{ cm}^{-1}$  a  $1191\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají vibracím metafosforečnanových strukturních jednotek  $Q^2$ . Dále byla zjišťována mikrotvrdość,  $T_g$  a  $T_d$ , měrná hmotnosť a molární objem. 1.NZP a 2.NZP měly u všech metod téměř totožné hodnoty. 3.NZP se naměřenými hodnotami od prvních dvou skel lišilo. Rozdíl u 3.NZP je vysvětlován přítomností zachycených bublinek. Z téměř identických hodnot mezi 1.NZP a 2.NZP lze předpokládat, že struktura a sledované vlastnosti nezávisí na použitém způsobu přípravy.

Z těchto důvodů byla pro sérii kvaternárních skel vybrána metoda přípravy pro 1.NZP, tedy z  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Zvolenou technikou, tedy z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , byla připravena skla řady  $10\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-x\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$ , která byla předmětem dalšího studia. Jednotlivá skla jsou uvedena v tab. 2.

**Tab. 2** - Složení a barva kvaternárních skel

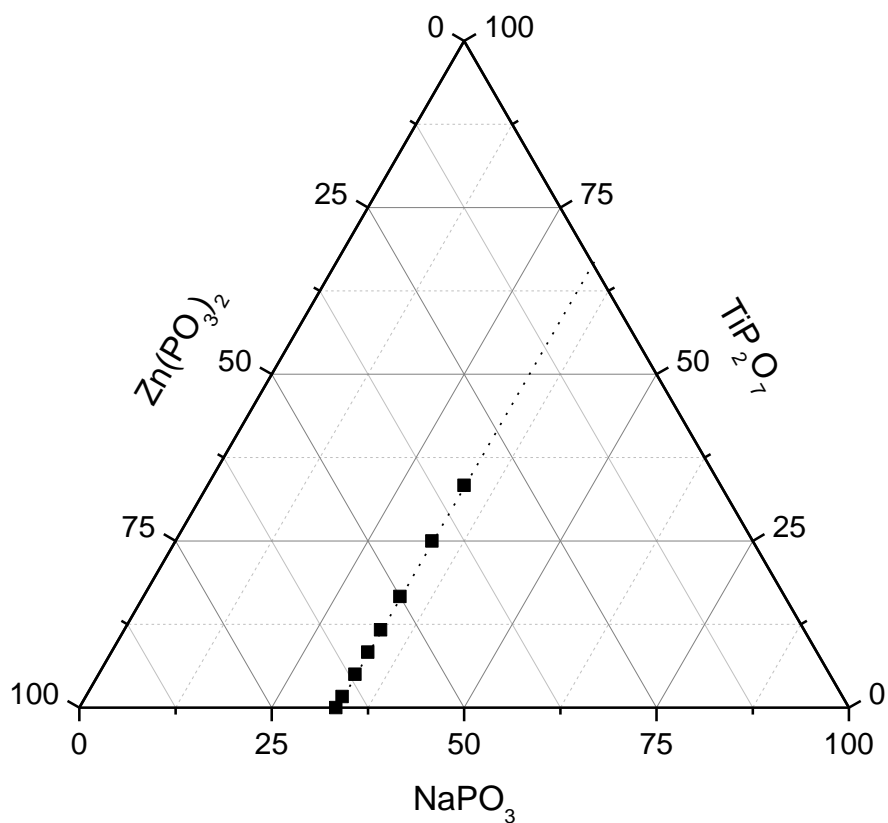
Označení skel	$\text{Na}_2\text{O}$ [mol. %]	$\text{ZnO}$ [mol. %]	$\text{TiO}_2$ [mol. %]	$\text{P}_2\text{O}_5$ [mol. %]	Barva skel
Ti0	10	40	0	50	bezbarvé, průhledné
Ti1	10	39	1	50	bezbarvé, průhledné
Ti3	10	37	3	50	světle fialové, průhledné
Ti5	10	35	5	50	fialové, průhledné
Ti7	10	33	7	50	fialové, průhledné
Ti10	10	30	10	50	tmavě fialové, průhledné
Ti15	10	25	15	50	velmi tmavě fialové, průhledné
Ti20	10	20	20	50	velmi tmavě fialové, nepřůhledné

Série kvaternárních skel je vyobrazena na obr. 23. Čím více oxidu titaničitého dané sklo obsahovalo, tím více se barvilo do fialova. Při pohledu proti světlu byly vzorky s 10 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$  stále průhledné, sklo s 20 mol. %  $\text{TiO}_2$  již bylo pro světlo nepropustné. Složení skel bylo kontrolováno metodou EDX a v rámci experimentální chyby ( $\pm 1\%$ ) odpovídalo předpokládanému složení.



**Obr. 23** - Série kvaternárních skel o složení  $10\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-x\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$

Složení studovaných skel vyjádřené v oxidech ( $10\text{Na}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-x\text{TiO}_2-50\text{P}_2\text{O}_5$ ) lze přepsat na reálné sloučeniny, které vznikají v poměru  $33,33\text{NaPO}_3-(66,67-x)\text{Zn}(\text{PO}_3)_2-x\text{TiP}_2\text{O}_7$ . Připravená řada skel je zobrazena v ternárním diagramu (obr. 24).



**Obr. 24** - Ternární diagram studovaných skel

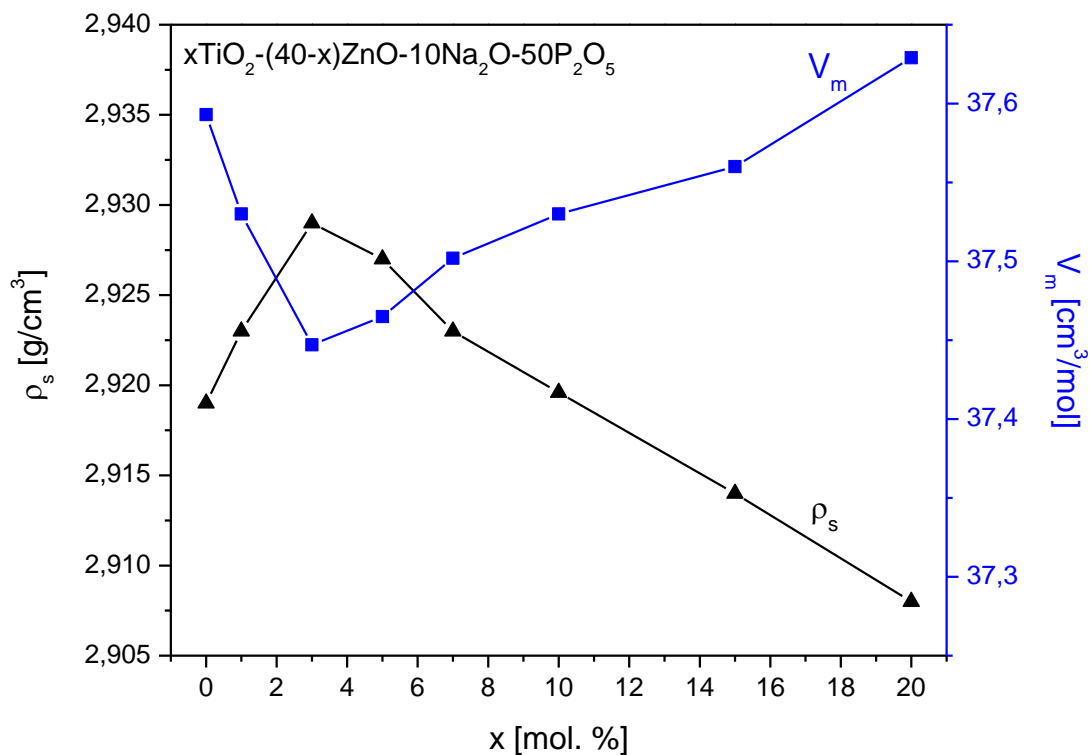
## 4.2 Studium vybraných vlastností

### 4.2.1 Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu

Archimédovou metodou popsanou v kapitole 3.2 byla stanovena měrná hmotnost  $\rho_s$  studovaných skel a přes střední molekulovou hmotnost  $M_s$  následně vypočten molární objem  $V_m$ . Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tab. 3. Na obr. 25 je závislost měrné hmotnosti a molárního objemu na obsahu  $\text{TiO}_2$  (mol. %).

**Tab. 3** - Měrná hmotnost a molární objem studovaných skel

Vzorek skla	$\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> /mol]
Ti0	2,919	37,59
Ti1	2,923	37,53
Ti3	2,929	37,45
Ti5	2,927	37,47
Ti7	2,921	37,53
Ti10	2,920	37,53
Ti15	2,914	37,56
Ti20	2,908	37,63



**Obr. 25** – Kompoziční závislost měrné hmotnosti  $\rho_s$  a molárního objemu  $V_m$  studovaných skel

Zlom v chování studovaných skel v oblasti se 3 mol. % TiO<sub>2</sub> na obr. 25 je vysvětlován změnou struktury, kdy s rostoucím množstvím TiO<sub>2</sub> přibývají strukturní jednotky Q<sup>1</sup>. Měrná hmotnost a molární objem totiž odrážejí kompoziční změny v atomové konfiguraci. Obě veličiny jsou citlivé na změnu koordinačního čísla nebo i hustoty zesíťování. Podle [31] roste délka vazby P-O při převedení můstkového kyslíku na nemůstkový. Metafosforečnany s dvěma můstkovými kyslíky tak mají menší objem než difosforečnany s jedním tímto kyslíkem [32].

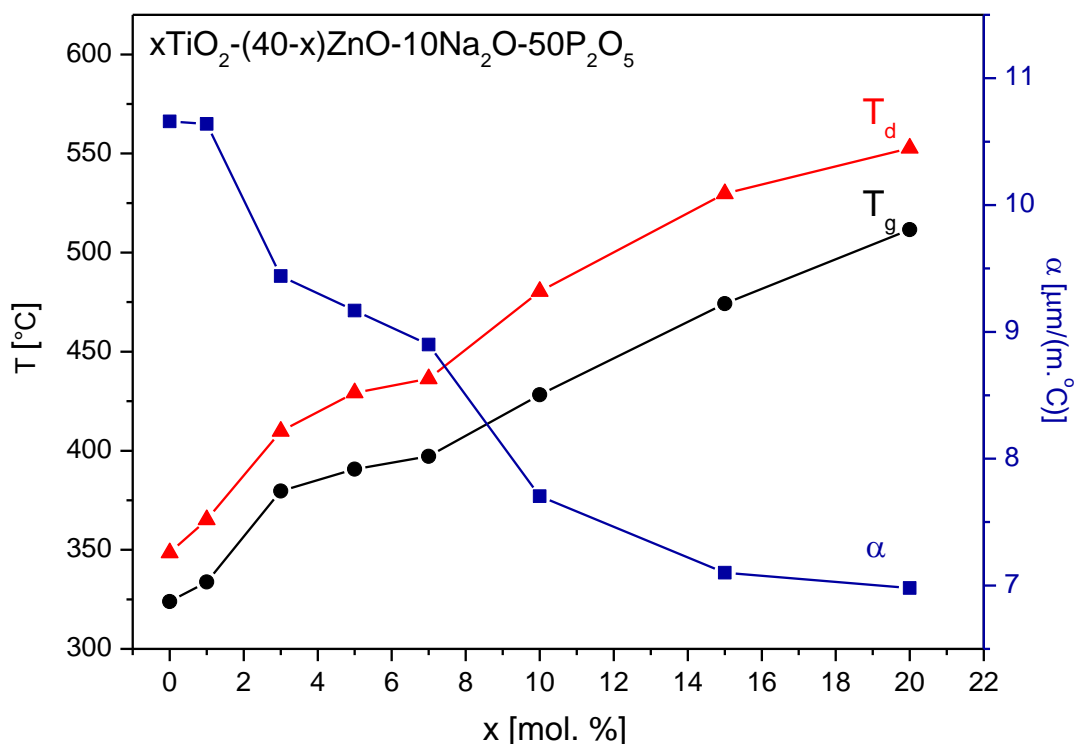
Počáteční růst měrné hmotnosti do  $x = 3$ , který ukazuje na růst kompaktnosti sklovité sítě, je tedy možné vysvětlit nahrazením čtyřkoordinovaného zinku šestiordinovaným titanem, který v těchto nižších koncentracích zesítuje převážně metafosforečnanovou strukturu. Následný pokles měrné hmotnosti je vysvětlován jako důsledek zvyšující se koncentrace objemnějších difosforečnanových strukturních jednotek.

#### 4.2.2 Termomechanická analýza

V tab. 4 jsou uvedeny naměřené hodnoty získané termomechanickou analýzou. Koeficient tepelné roztažnosti byl měřen v oblasti lineární změny výšky vzorku. Závislost teploty skelného přechodu  $T_g$ , dilatační teploty měknutí  $T_d$  a koeficientu tepelné roztažnosti  $\alpha$  na obsahu TiO<sub>2</sub> (mol. %) je na obr. 26.

**Tab. 4** - Teplota skelného přechodu  $T_g$ , dilatační teploty měknutí  $T_d$  a koeficientu tepelné roztažnosti  $\alpha$ .

Vzorek skla	$T_g$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\alpha$ [ $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ ]
Ti0	323,9	348,5	10,7
Ti1	333,8	365,2	10,6
Ti3	379,7	409,8	9,4
Ti5	390,7	429,2	9,2
Ti7	397,2	436,3	8,9
Ti10	428,3	480,4	7,7
Ti15	474,3	529,7	7,1
Ti20	511,6	552,7	7,0



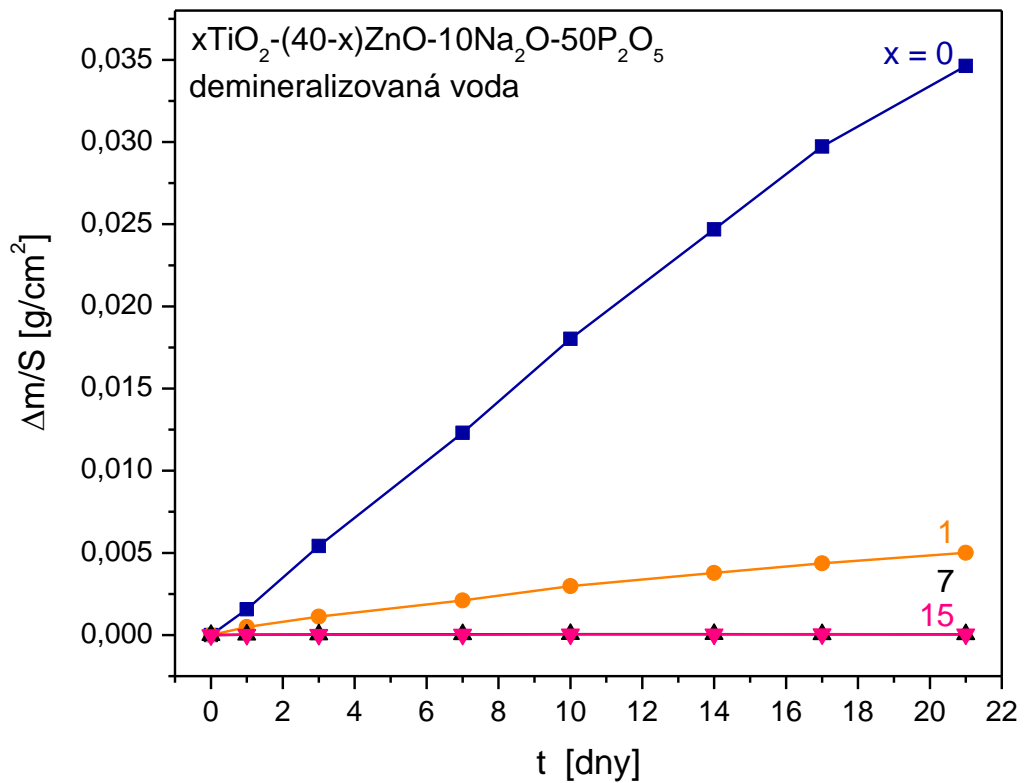
**Obr. 26** – Kompoziční závislost  $T_g$ ,  $T_d$  a  $\alpha$  studovaných skel

Teplota skelného přechodu  $T_g$  a dilatační teplota měknutí  $T_d$  rostly se zvyšujícím se množstvím  $\text{TiO}_2$ , což ukazuje na schopnost titanu zvyšovat pevnost fosforečnanových skel (viz obr. 26). V hodnotě  $T_g$  se odráží pevnost skelné sítě, která souvisí s koordinačním číslem modifikujících oxidů a s energií vazeb. U studovaných skel se snižoval obsah  $\text{ZnO}$  a zvyšovalo se množství  $\text{TiO}_2$ , je tedy možné usoudit, že ve struktuře dochází k záměně slabších vazeb  $\text{Zn-O}$  (energie vazby  $\sim 250$  kJ/mol) za pevnější vazby  $\text{Ti-O}$  ( $\sim 666$  kJ/mol) [33]. Z hlediska koordinačního čísla je čtyřkoordinovaný zinek zaměněn za šestikoordinovaný titan, vzniká tak pevnější a více zesíťovaná struktura. To se projeví růstem  $T_g$  a poklesem  $\alpha$ . Je zde i patrně mírně odlišné chování u skel s nízkou koncentrací  $\text{TiO}_2$  ( $x \leq 3$ ), podobně jako při měření měrné hmotnosti a molárního objemu skel.

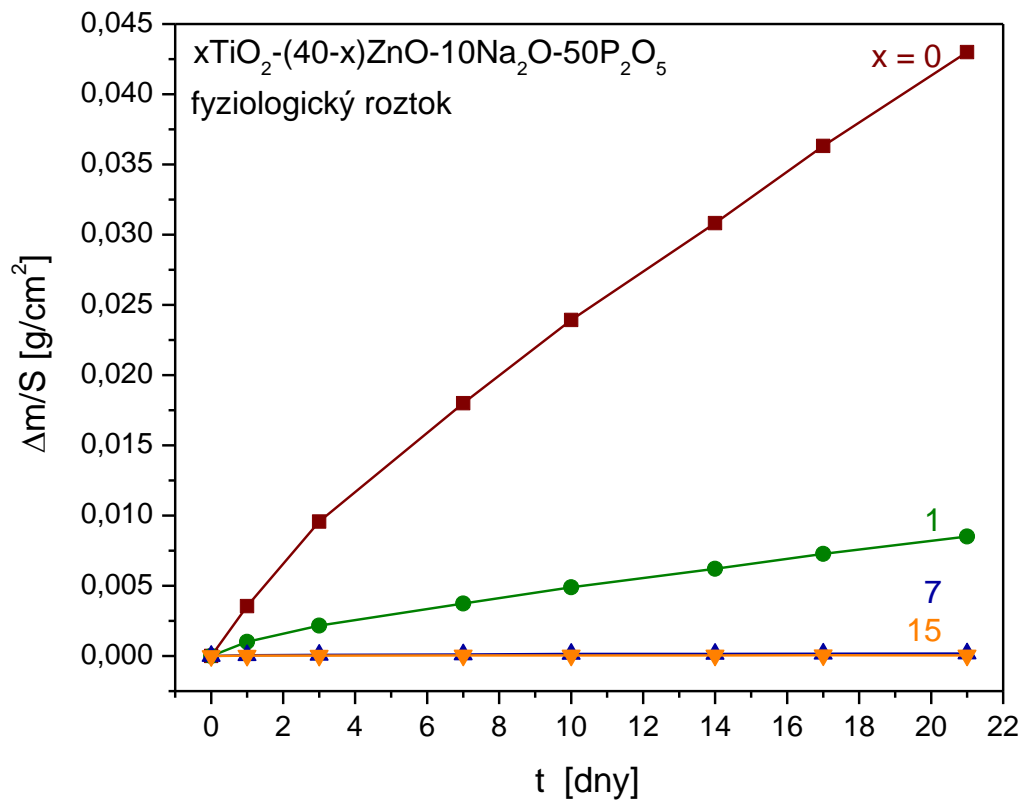
#### 4.2.3 Rozpustnost

Rozpustnost byla měřena postupem uvedeným v kapitole 3.10. Časové závislosti změny hmotnosti na jednotku plochy jsou znázorněny na obr. 27 a obr. 28.

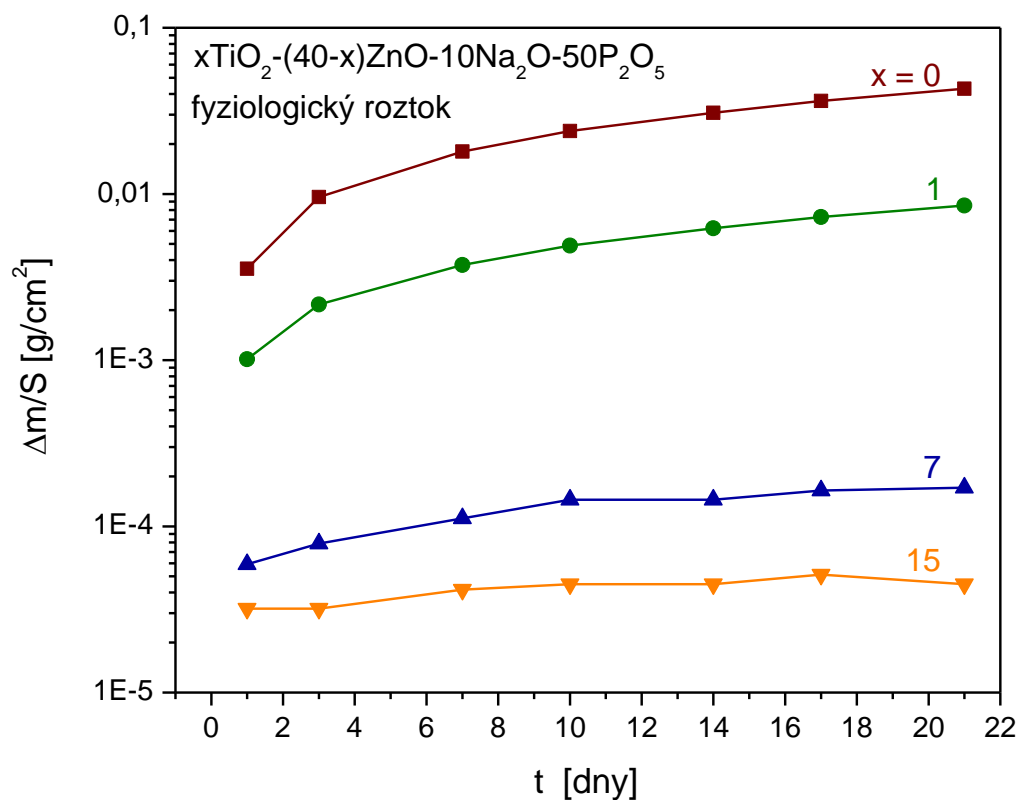




**Obr. 27** – Časová závislost změny hmotnosti na jednotku plochy vybraných skel



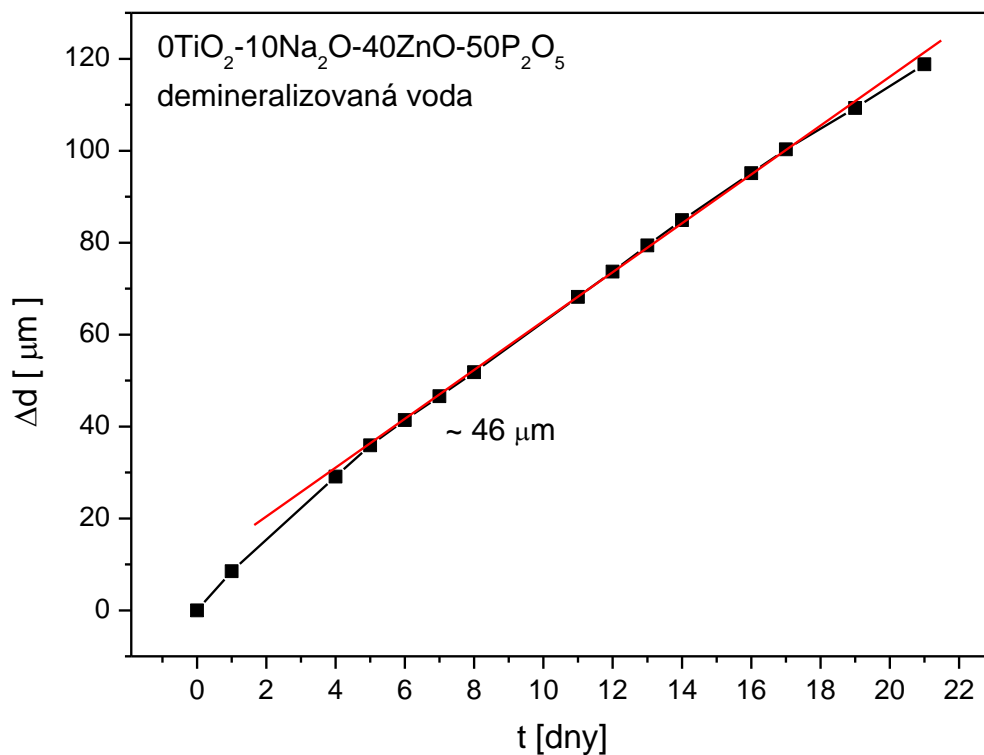
**Obr. 28** - Časová závislost změny hmotnosti na jednotku plochy vybraných skel



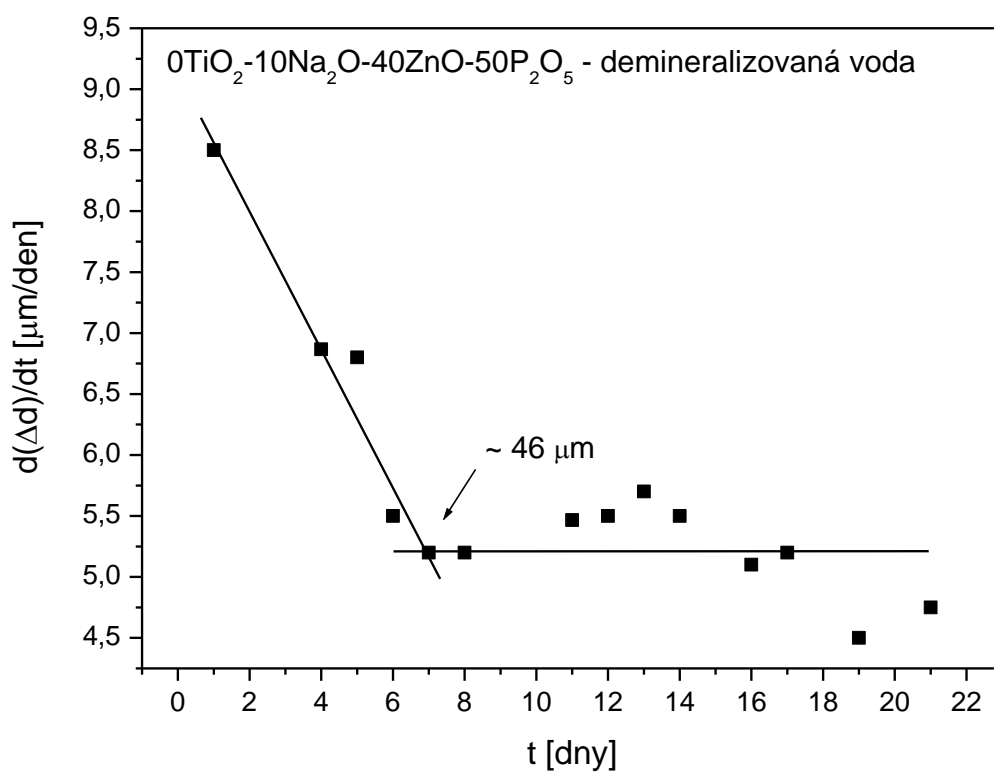
**Obr. 29** - Časová závislost změny hmotnosti na jednotku plochy vybraných skel

Z výsledků je zřejmé, že přítomnost již 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  výrazně snížila rozpustnost fosforečnanových skel, u skel se 7 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$  byly změny v rámci experimentální chyby ( $\pm 0,1$  %), (viz obr. 27 a obr. 28). Rozdíly u těchto dvou vzorků jsou patrné na obr. 29 s logaritmickým měřítkem. Okamžitá rychlost rozpouštění byla tedy dále sledována pouze u vzorků s 0 a 1 mol. %  $\text{TiO}_2$ , kde rozpouštění bylo ještě dostatečně rychlé a bylo tedy možné určit tloušťku povrchové vrstvy daného skla (viz obr. 30 – obr. 37).

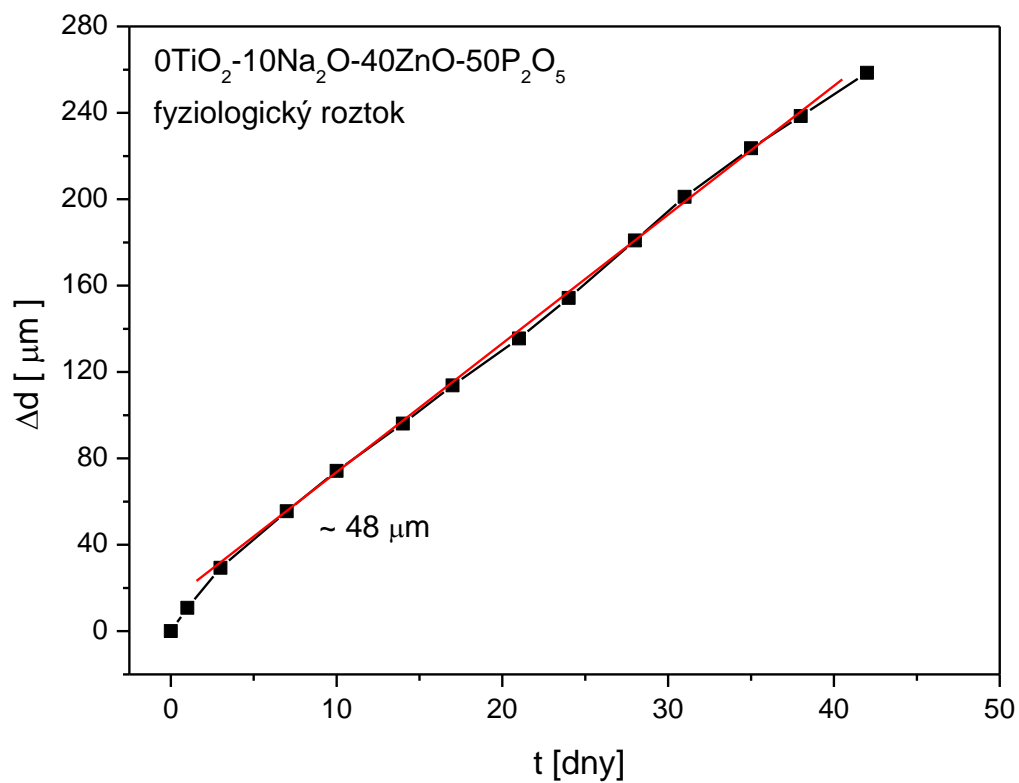
Rostoucí hodnoty tloušťky odleptané povrchové vrstvy v závislosti na čase jsou na obr. 30, obr. 32, obr. 34 a obr. 36. Přímka proložená daty určuje bod, kdy se povrch vzorku začal odleptávat konstantní rychlostí, což znamená, že se již odleptala povrchová vrstva a sklo se začalo rozpouštět ze svého objemu.



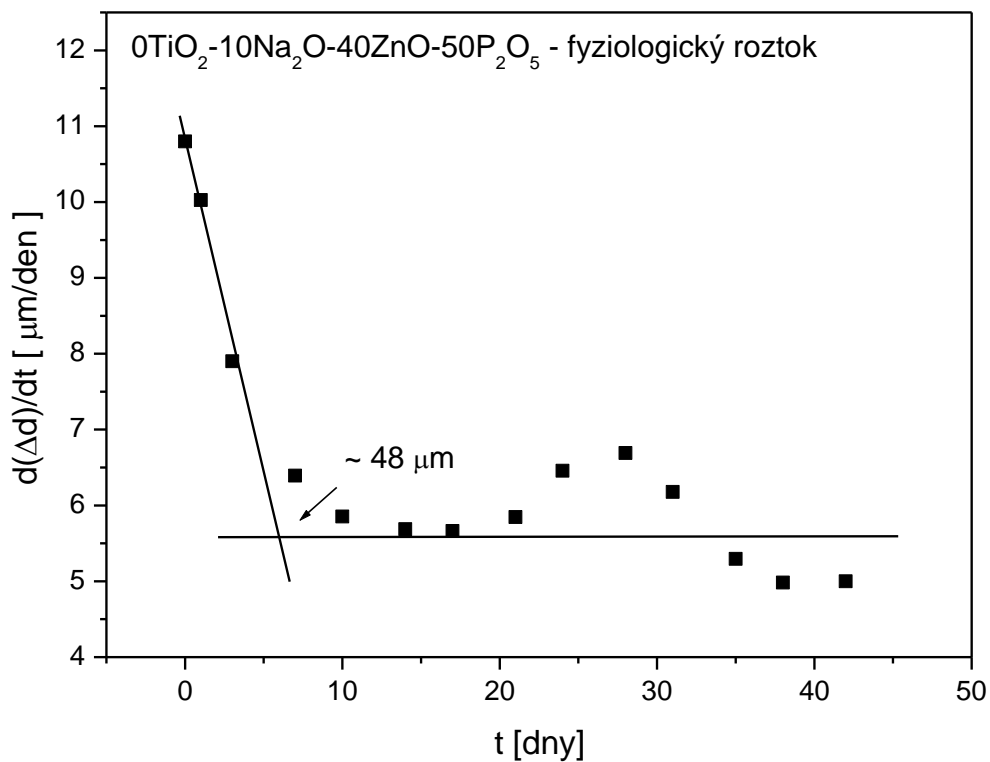
**Obr. 30** - Časová závislost změny tloušťky odleptané vrstvy  
vybraného skla



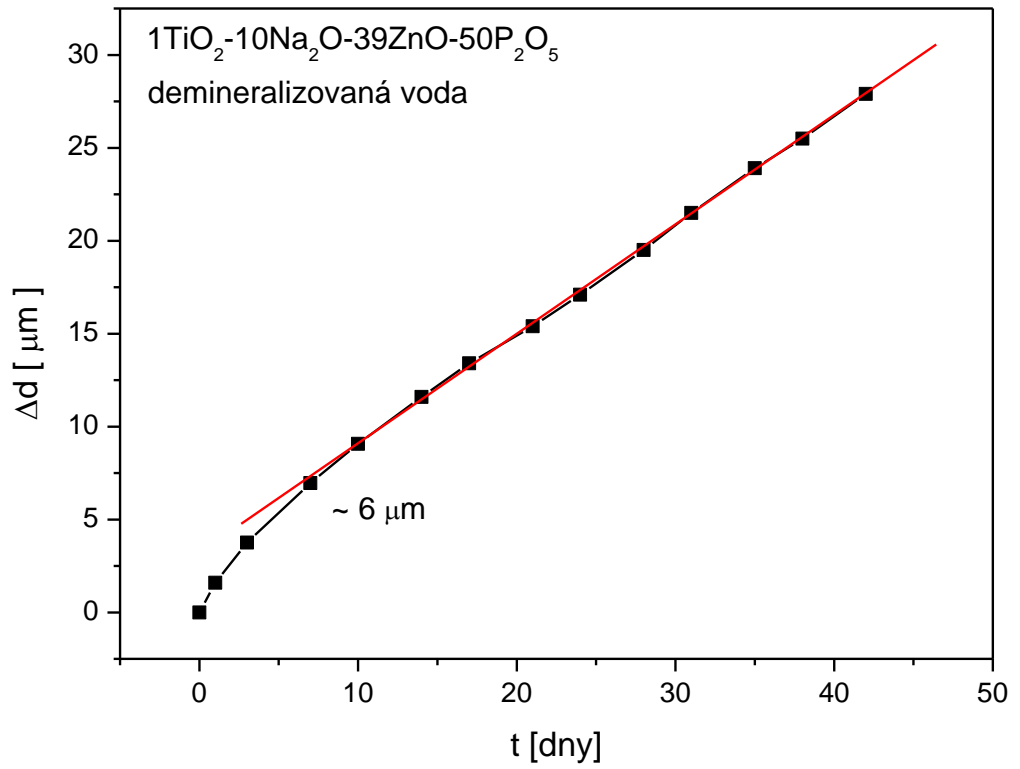
**Obr. 31** - Časová závislost rychlosti rozpouštění vybraného skla



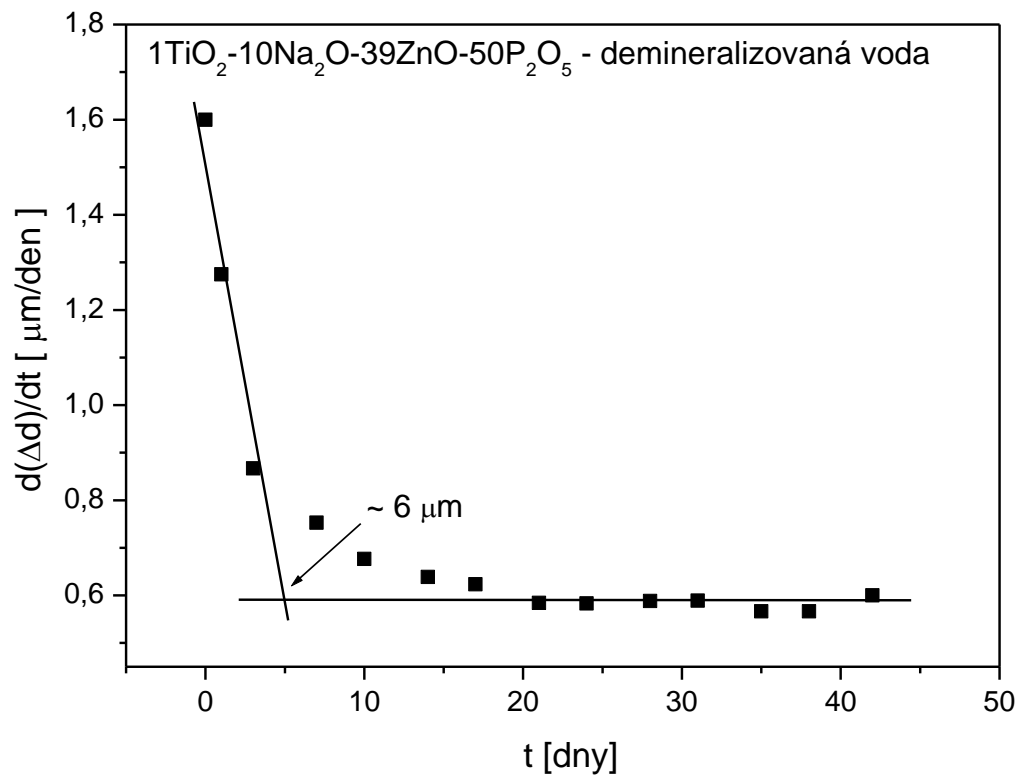
**Obr. 32** - Časová závislost změny tloušťky odleptané vrstvy vybraného skla



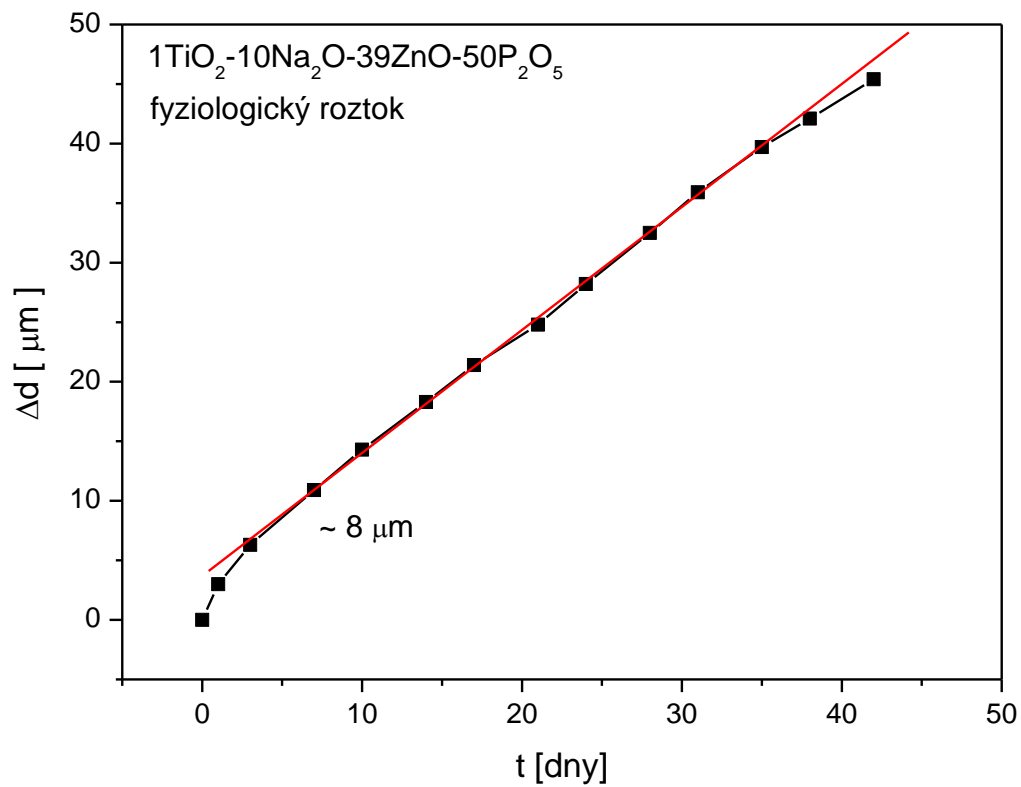
**Obr. 33** - Časová závislost rychlosti rozpouštění vybraného skla



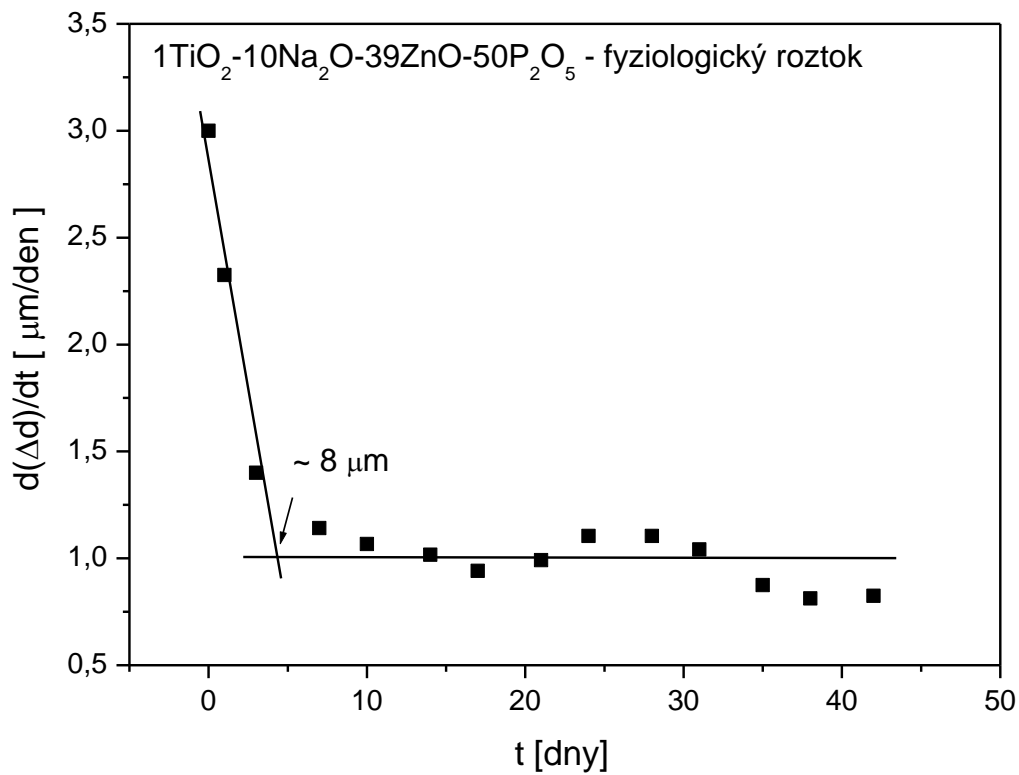
**Obr. 34** - Časová závislost změny tloušťky odleptané vrstvy  
vybraného skla



**Obr. 35** - Časová závislost rychlosti rozpouštění vybraného skla



**Obr. 36** - Časová závislost změny tloušťky odleptané vrstvy vybraného skla



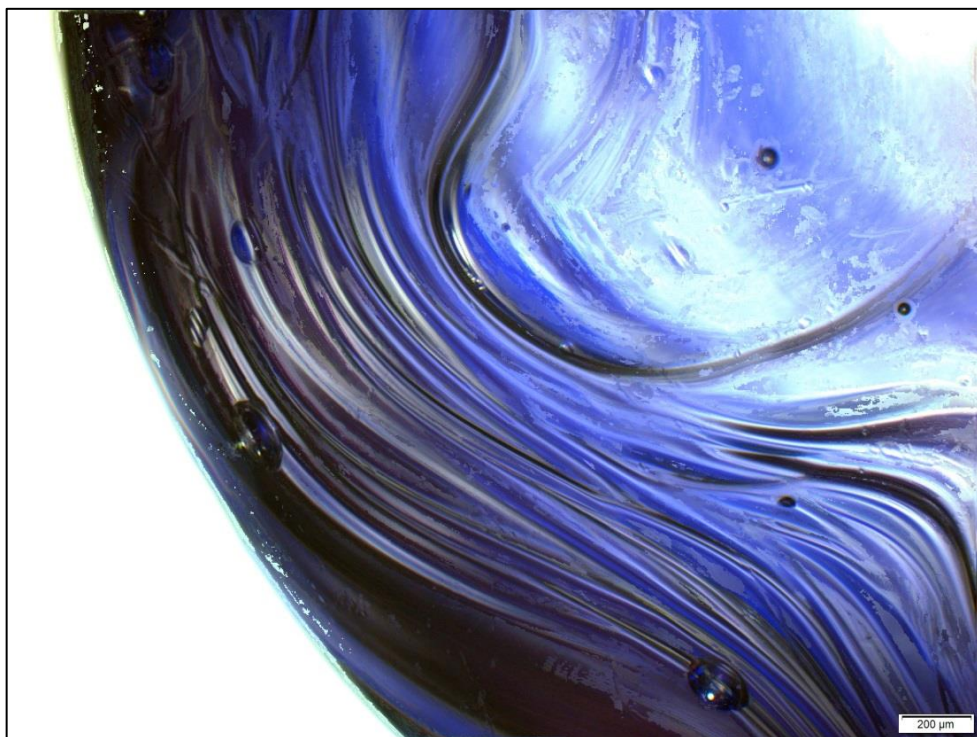
**Obr. 37** - Časová závislost rychlosti rozpouštění vybraného skla

Z naměřených údajů je patrné, že studovaná skla se rychleji rozpouštěla ve fyziologickém roztoku, což je vysvětlováno přeměnou málo rozpustných fosforečnanů ( $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ) na rozpustné chloridy ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) a sodné soli fragmentů fosforečnanové struktury. Z výsledků je dále zřejmé, že volba rozpouštědla nemá vliv na tloušťku povrchové vrstvy, u vzorků s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  je průměrná tloušťka povrchové vrstvy  $\sim 47 \mu\text{m}$ , u vzorků s 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  je průměrná tloušťka  $\sim 7 \mu\text{m}$ . Menší tloušťka povrchové vrstvy u vzorku s 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  je vysvětlována zpevněním titanem. To vše souvisí s vyšší energií vazby Ti-O než je energie vazby Zn-O a s vyšším koordinačním číslem titanu, jak bylo uvedeno v kapitole o termomechanické analýze (viz 4.2.2).

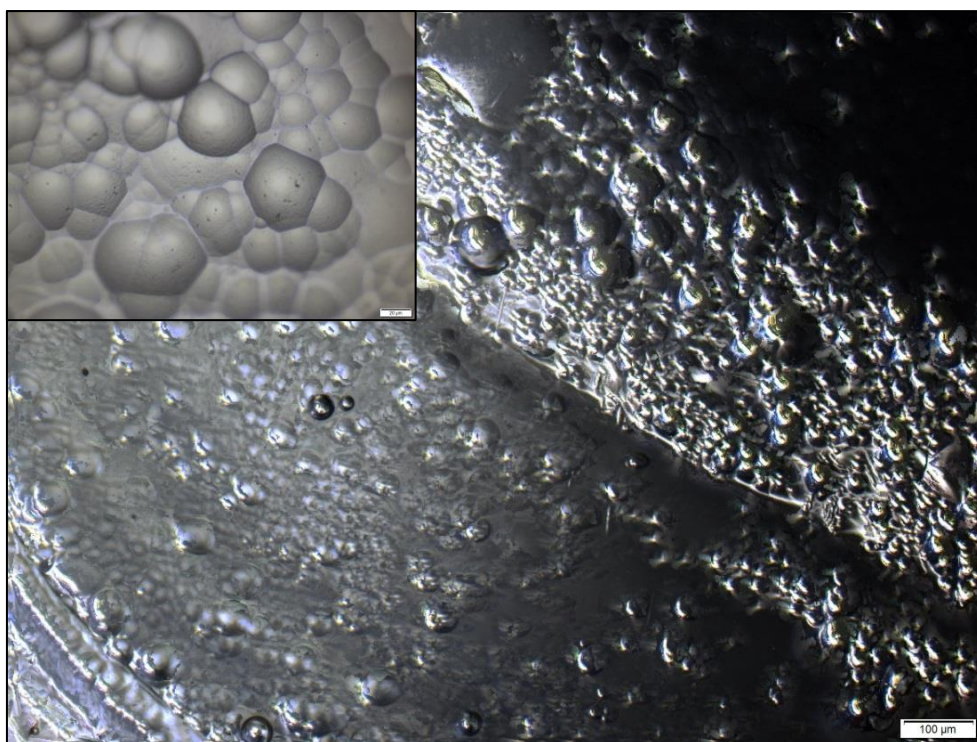
Vzorky s obsahem 0 a 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  byly sledovány optickým mikroskopem. Povrch skel byl sledován na počátku měření (viz obr. 38) a pak průběžně během procesu rozpouštění. U skel s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  byl po dvou týdnech procesu rozpouštění pozorován zvlněný povrch (viz obr. 39), který je možno vysvětlit vlivem postupného chladnutí skla krátce po vylití, kdy tavenina „zamrzla“ v tekoucím stavu. Zhruba po třiceti dnech měření bylo patrné tzv. odmísení, po odleptání povrchové hladké vrstvy byly pod mikroskopem viditelné různé fáze, ze kterých bylo sklo složeno (viz obr. 40). Rozdíl v chemickém složení mezi nimi je ale tak malý, že klasickými metodami nebyl detekovatelný. U skel s 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  byl mírně zvlněný povrch pozorován až ke konci pokusu rozpustnosti, odmísení pozorováno nebylo (viz obr. 41). Povrch skel se 7 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$  se i pod mikroskopem se zvětšením objektivu 20x jevil neměnný. Vliv složení roztoku na charakter povrchu skla nebyl pozorován.



**Obr. 38** - Nativní povrch skla s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  před začátkem sledování rozpustnosti

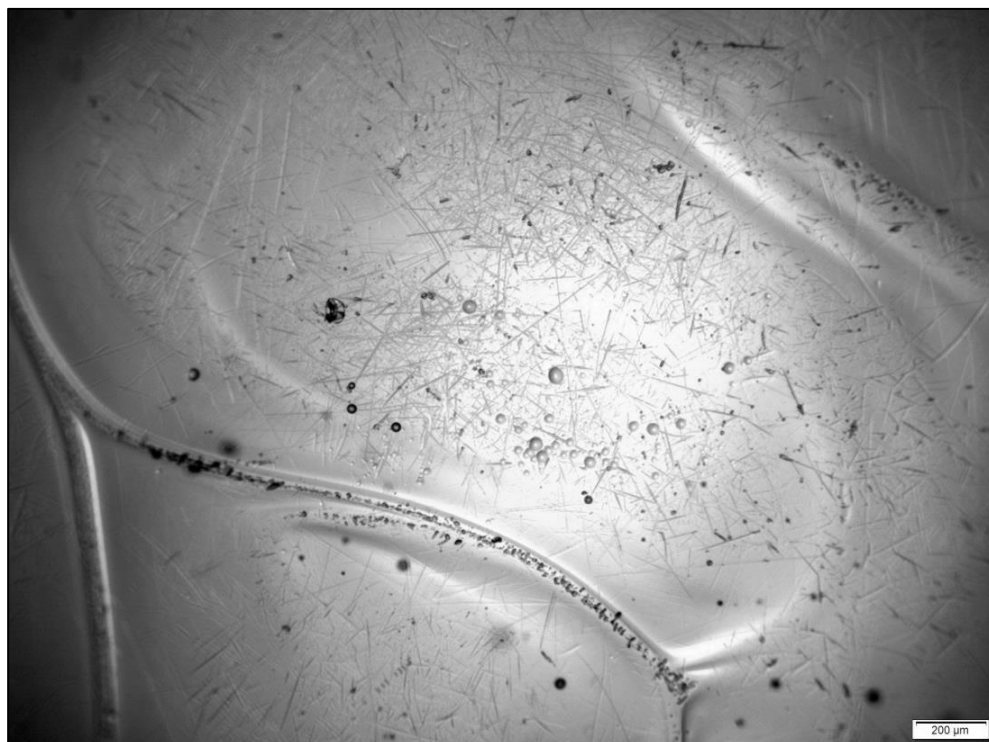


**Obr. 39** - Povrch skla s 0 mol. % TiO<sub>2</sub> – 17. den rozpouštění



**Obr. 40** - Povrch skla s 0 mol. % TiO<sub>2</sub> – 31. den rozpouštění; zvětšení vloženého obrázku je 50x





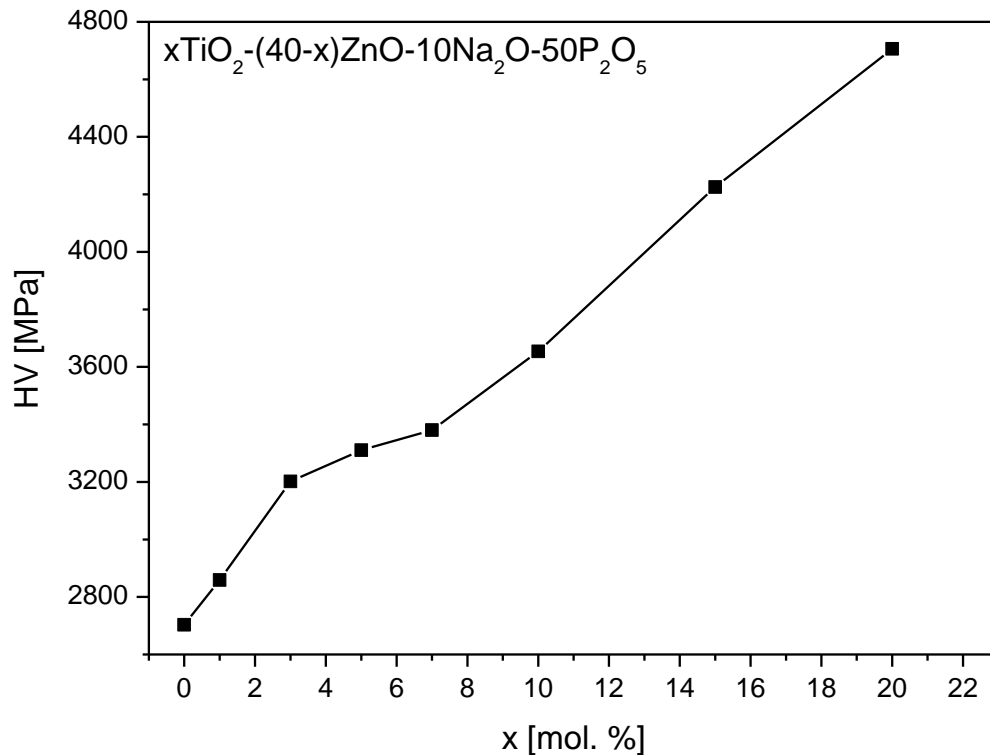
**Obr. 41** - Povrch skla s 1 mol. % TiO<sub>2</sub> – 31. den rozpouštění

#### 4.2.4 Mikrotvrдость

Naměřené hodnoty mikrotvrđosti podle Vickerse jsou uvedeny v tab. 5, kompoziční závislost je na obr. 42. Z geometrie indentoru a průměrné délky uhlopříček jeho otisku bylo zjištěno, že nepronikne hlouběji než do cca. 5 μm. Porovnáním s výsledky získanými z rozpouštění (kap. 4.2.3) bylo potvrzeno, že naměřená mikrotvrđost je vlastnost pouze povrchové vrstvy studovaných skel, indentor se vtiskl do hloubky menší až srovnatelné s tloušťkou povrchové vrstvy.

**Tab. 5** - Mikrotvrđost podle Vickerse

Vzorek skla	Mikrotvrđost [MPa]
Ti0	2703
Ti1	2859
Ti3	3202
Ti5	3311
Ti7	3380
Ti10	3654
Ti15	4226
Ti20	4706



**Obr. 42** – Kompoziční závislost mikrotvrlosti

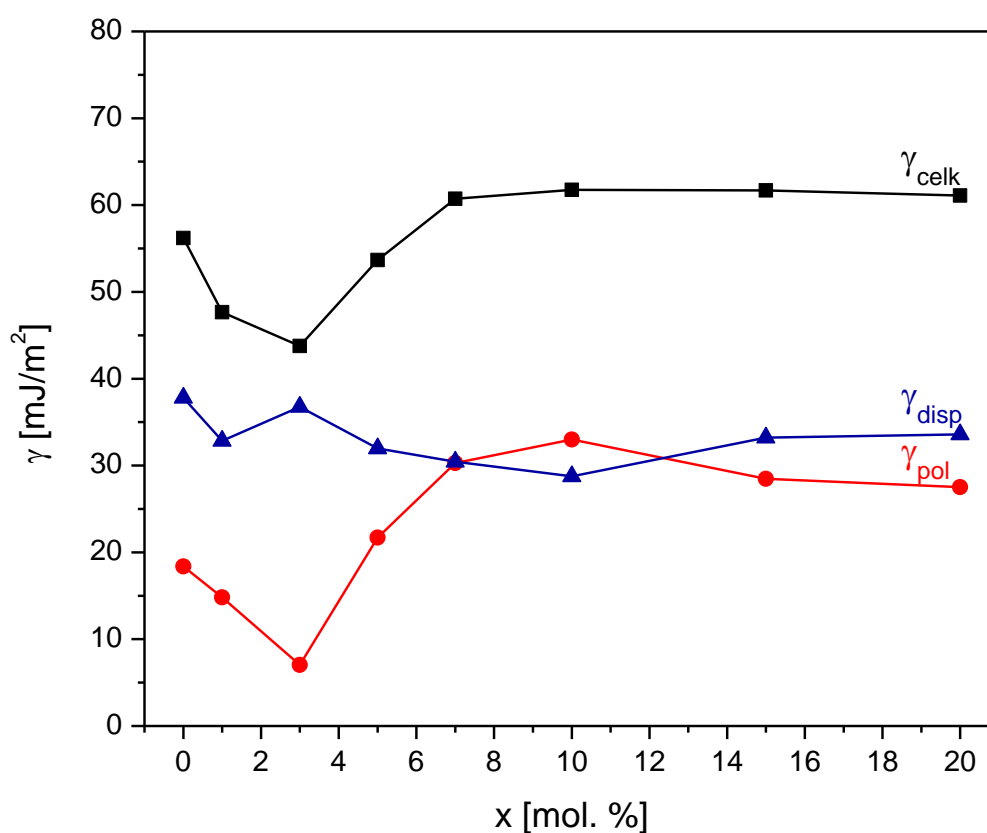
Mikrotvrdot s obsahem titanu postupně rostla (viz obr. 42), což koreluje s výše uvedenou kompoziční závislostí  $T_g$ . Rostoucí mikrotvrdot, a tím i rostoucí pevnost skel, souvisí s energií vazby Ti-O (~ 666 kJ/mol), která je vyšší než u vazby Zn-O (~250 kJ/mol). Je důležité připomenout, že zatímco výsledky získané metodou TMA charakterizují sklo v celém svém objemu, výsledky mikrotvrdoti v tomto případě charakterizují povrchové vlastnosti skla. I přesto vykazují obě metody velice podobné závislosti, včetně zlomu v chování u skla s 3 mol. %  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.2.5 Povrchová energie

Povrchová energie byla měřena metodou OWRK [30], která vyhodnocuje nejen celkovou povrchovou energii, ale i její polární a disperzní složku. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 6, kompoziční závislost celkové povrchové energie a jejích složek je na obr. 43.

**Tab. 6** - Celková povrchová energie a její polární a disperzní složky

Vzorek skla	$\gamma_{\text{celk}}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_{\text{p}}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_{\text{d}}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Ti0	56,19	18,38	37,81
Ti1	47,65	14,81	32,84
Ti3	43,78	7,03	36,75
Ti5	53,67	21,70	31,97
Ti7	60,73	30,28	30,45
Ti10	61,76	33,00	28,76
Ti15	61,68	28,47	33,21
Ti20	61,11	27,52	33,59

**Obr. 43** – Kompoziční závislost celkové povrchové energie a její polární a disperzní složky

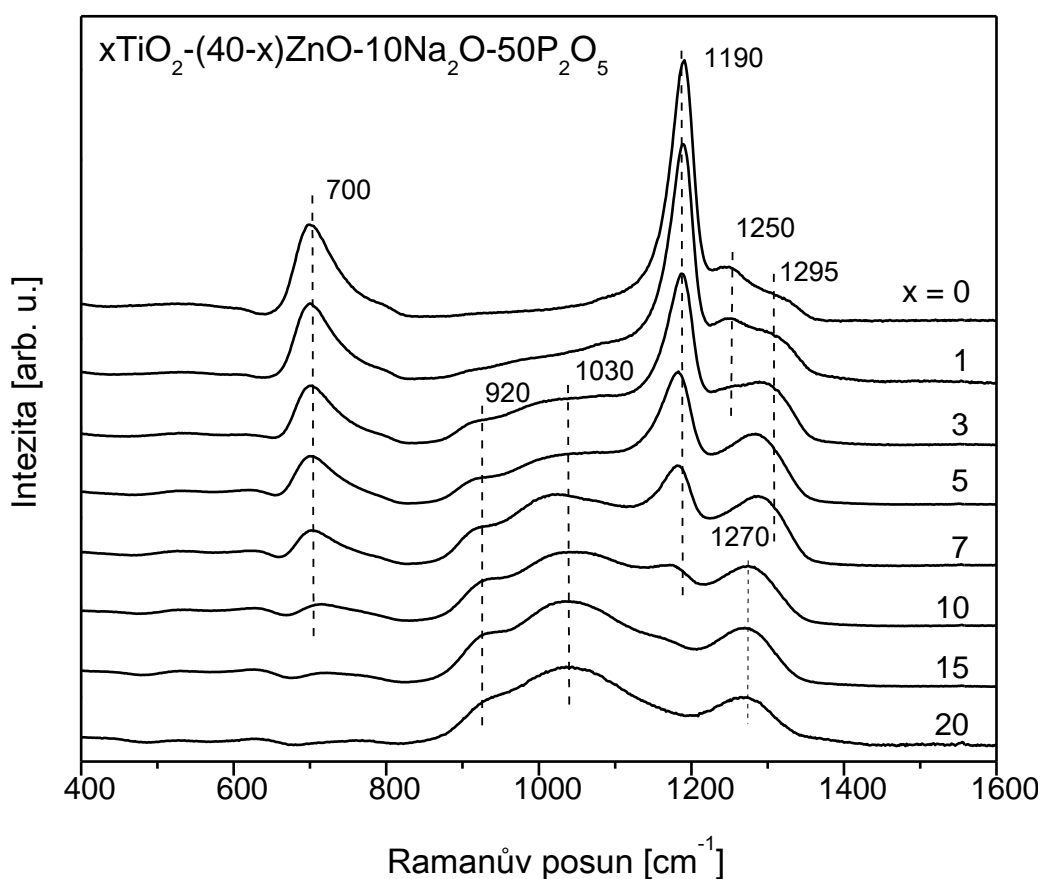
Závislost povrchové energie na chemickém složení vykazuje podobný lokální extrém jako např. měrná hmotnost a molární objem. Disperzní složka povrchové energie je prakticky nezávislá na chemickém složení a kompoziční závislost celkové povrchové energie je dána změnami její polární složky, obr. 43. Počáteční pokles lze vysvětlit přítomností TiO<sub>2</sub>, který snižuje hydrofilitu fosforečnanových skel [29]. Následný nárůst povrchové energie a poté její nezávislost na vyšším obsahu TiO<sub>2</sub> není dosud zcela jasný a ani v literatuře se nepodařilo najít

přijatelné vysvětlení. Pravděpodobně jde o ovlivnění polarizace skla v důsledku změny struktury sklotvorné fosforečnanové sítě.

### 4.3 Studium struktury

#### 4.3.1 Ramanova spektroskopie

Ke studiu struktury skel byla použita Ramanova spektroskopie, spektra studovaného systému jsou uvedena na obr. 44.



**Obr. 44** - Ramanova spektra studovaných skel

Sklo s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  je typické metafosforečnanové sklo jak ukazují charakteristické vibrace při  $700 \text{ cm}^{-1}$  a  $1190 \text{ cm}^{-1}$ . Metafosforečnanové sklo je tvořeno  $\text{Q}^2$  strukturními jednotkami, kdy symetrické vibrace vazeb P-O-P (můstkový kyslík) odpovídají energiím  $700 \text{ cm}^{-1}$ , zatímco vibrace vazeb  $(\text{PO}_2)$  (nemůstkový kyslík) se projevují při energiích  $1200 \text{ cm}^{-1}$  [34]. Vibrace při  $1250 \text{ cm}^{-1}$  a  $1295 \text{ cm}^{-1}$  je možné přiřadit asymetrickým vibracím

nemůstkových kyslíků v strukturních jednotkách  $Q^2$ , ovlivněných interakcí se  $Zn^{2+}$  a  $Na^+$ . Podle [7] se asymetrická vibrace v zinečnatých metafosforečnanových sklech nachází při 1230-1250  $cm^{-1}$ , zatímco v sodných metafosforečnanových sklech je posunuta k vyšším vlnočtům (1280  $cm^{-1}$ ). Pásky při 1250  $cm^{-1}$  a 1295  $cm^{-1}$  se se zvyšujícím množstvím titanu přibližují a vytváří pás při 1270  $cm^{-1}$ , který pravděpodobně odpovídá asymetrické vibraci v  $Q^2$  strukturních jednotkách ovlivněné přítomností titanu. [19].

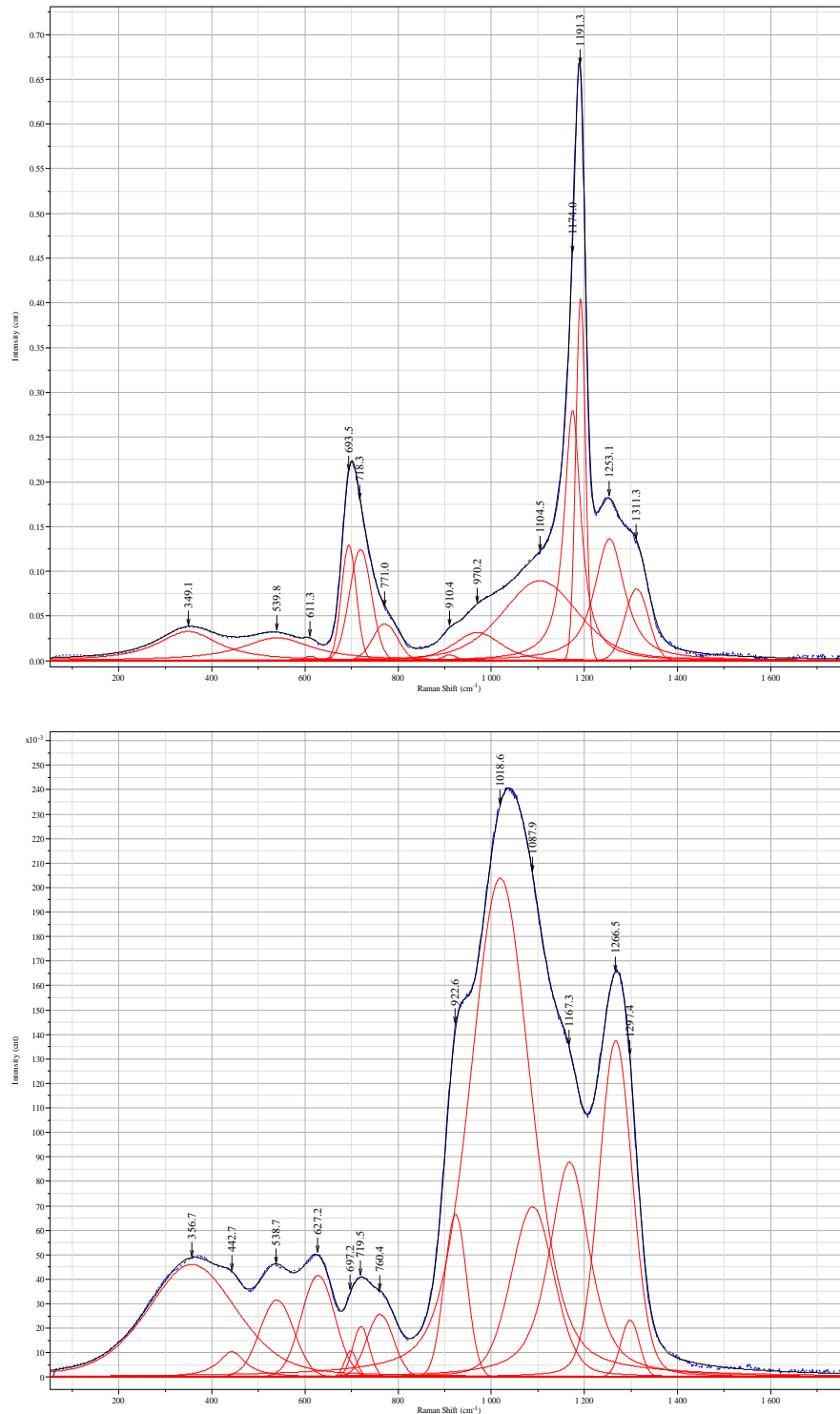
Všechna spektra byla rozložena na pásky odpovídající jednotlivým vibracím, příklad dvou rozložených spekter s 1 a 15 mol. %  $TiO_2$  je uveden na obr. 45. Po přidavku již 1 mol. %  $TiO_2$  se ve spektru objevily pásky při 770 a 1104  $cm^{-1}$ , které odpovídají vibracím můstkových a nemůstkových kyslíků terminálních strukturních jednotek  $Q^1$ . Zároveň se zde objevují pásky při 910 a 970  $cm^{-1}$ , které se s rostoucím obsahem titanu posouvají směrem k vyšším vlnočtům, a jejich intenzita roste. Vibrace v rozmezí od 900 do 930  $cm^{-1}$  odpovídají vazbám ve strukturních jednotkách  $TiO_5$  (tetragonální pyramida) [35], zatímco vibrace při  $\sim 970$   $cm^{-1}$  je možno přiřadit k vibracím vznikajících můstků P-O-Ti [36].

Ve spektru skla s 3 mol. %  $TiO_2$  se objevuje pás při 1030  $cm^{-1}$ , jehož intenzita dále roste s rostoucí koncentrací titanu. Vibrace v rozmezí 1000  $cm^{-1}$  až 1050  $cm^{-1}$  odpovídají vibracím difosforečnanových strukturních jednotek  $(P_2O_7)^{4-}$  [19]. V oblasti nižších vlnočtů se objevuje pás při 611-630  $cm^{-1}$ , který podle [37] odpovídá symetrickým vibracím Ti-O vazeb v  $TiO_6$  strukturních jednotkách, jeho intenzita opět s rostoucím obsahem titanu roste.

Z obr. 44 je patrné, že pro  $x \geq 10$  se výrazně snižuje intenzita pásů, odpovídající vibracím strukturních jednotek  $Q^2$  a začínají převládat  $Q^1$  strukturní jednotky. Přesné určení zastoupení fosforečnanových jednotek  $Q^1$  a  $Q^2$  je obtížné, jejich relativní intenzita je ovlivněna podstatně vyšší polarizovatelností vazby Ti-O ve srovnání s vazbou P-O. Z rozkladů spekter ale bylo zjištěno, že i u skel s nejvyšším obsahem titanu (15 a 20 mol. %  $TiO_2$ ) je nadále přítomna metafosforečnanová struktura (viz obr. 42).

Na dvou vybraných spektrech je lépe vidět rozdílná struktura mezi vzorky s 1 a 15 mol. %  $TiO_2$ . U skla s 1 mol. %  $TiO_2$  výrazně převládá metafosforečnanová struktura, ale objevují se zde již pásky při 350, 540 a 611  $cm^{-1}$ . Jak již bylo uvedeno výše, vibrace od 610 do 634  $cm^{-1}$  odpovídají vazbám v  $TiO_6$  (oktaedr) [19], stejně tak pás v rozmezí energií 320-360  $cm^{-1}$  [38]. Vibrace při 448, 515 a 612  $cm^{-1}$  se běžně vyskytují v Ramanových spektrech popisující strukturu  $TiO_2$  ve formě rutilu či anatasu [38], jejichž základem je oktaedricky vázaný titan. Nárůst pásů při těchto energiích je již výrazně zřetelný u vzorku s 15 mol. %  $TiO_2$ , jak je vidět na obr. 45.

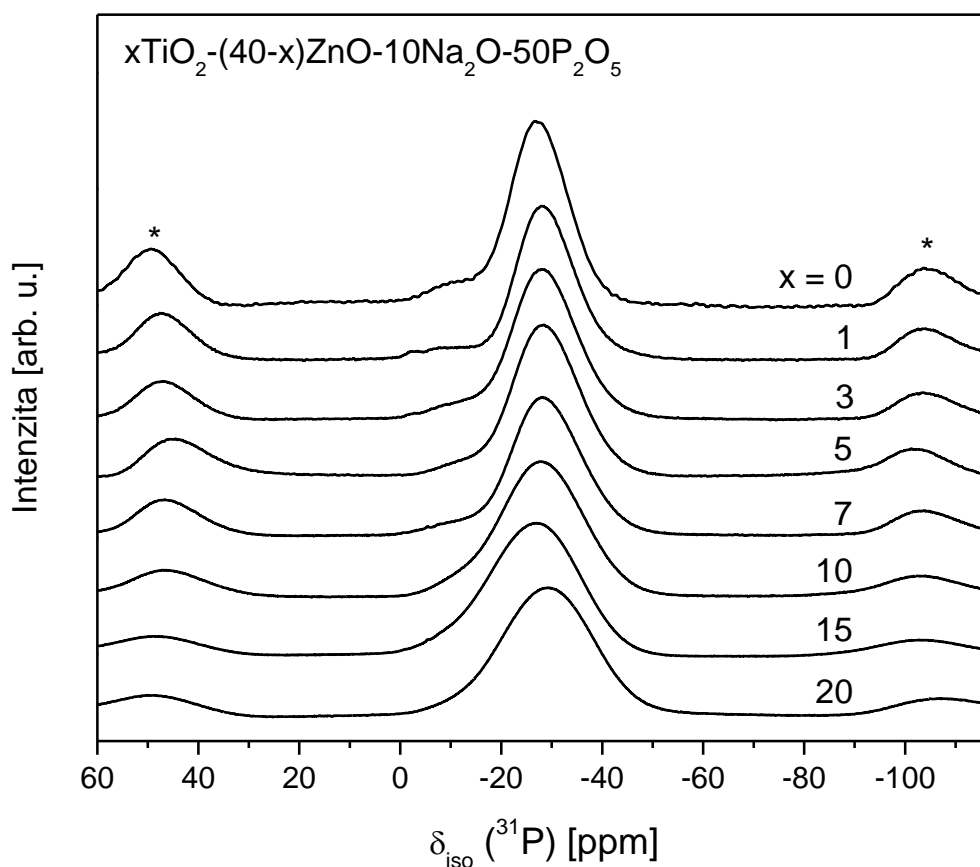
Z Ramanových spekter vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem titanu dochází ke změnám původně metafosforečnanové struktury sodno-zinečnato-metafosforečného skla. Obsah metafosforečnanových strukturních jednotek klesá a objevují se kratší difosforečnanové struktury, které jsou provázány vazbami P-O-Ti se strukturními jednotkami  $\text{TiO}_6$  a  $\text{TiO}_5$ .



**Obr. 45** Rozklad Ramanových spekter na jednotlivé pásy – s 1 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$

### 4.3.2 Nukleární magnetická rezonance

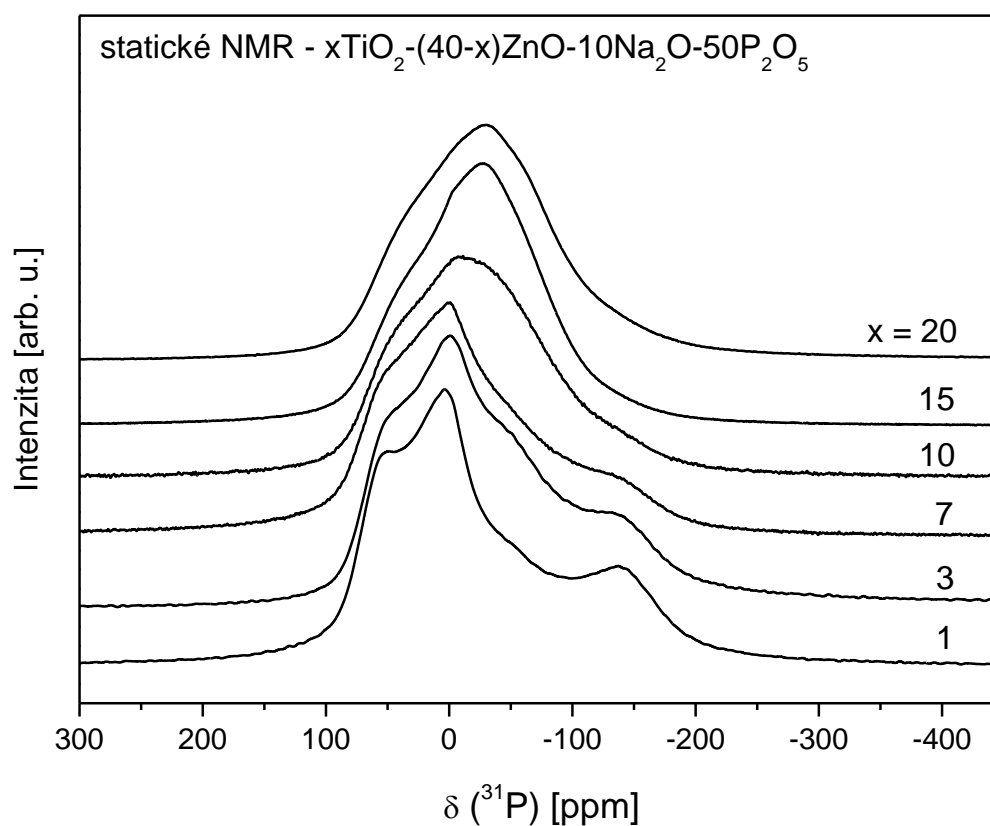
Pro rozšíření informací o struktuře byla skla studovaná pomocí  $^{31}\text{P}$  a  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spektroskopie a statické  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie. Pro metafosforečnanová skla je typická struktura tvořená jednotkami  $\text{Q}^2$  s chemickým posunem fosforu v rozmezí -20 až -30 ppm, s rostoucím množstvím titanu je však předpokládáno snížení množství jednotek  $\text{Q}^2$  a naopak zvýšení  $\text{Q}^1$  strukturních jednotek s chemickým posunem fosforu 0 až -20 ppm (viz kapitola 2.7.2).  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spektra jsou na obr. 46.



**Obr. 46** –  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spektra studovaných skel;  
hvězdičkami jsou označeny tzv. „side bands“

Tvar spekter získaný metodou  $^{31}\text{P}$  MAS NMR však nevykazoval žádný výrazný rozdíl, spektra se s rostoucím množstvím titanu pouze mírně rozšiřovala. To je vysvětlováno jednak posunem až částečným překryvem pásu difosforečnanu titaničitého směrem k metafosforečnanovým pásům, tak i přítomností  $\text{Ti}^{3+}$ , který jako paramagnetický ion rozšiřuje výstupní signál. Vzhledem k výsledkům získaným Ramanovou spektroskopií, kde

byla se zvyšujícím se množstvím  $\text{TiO}_2$  potvrzena měnící se struktura, byla jednotlivá skla následně studována pomocí statické  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie, viz obr. 47.

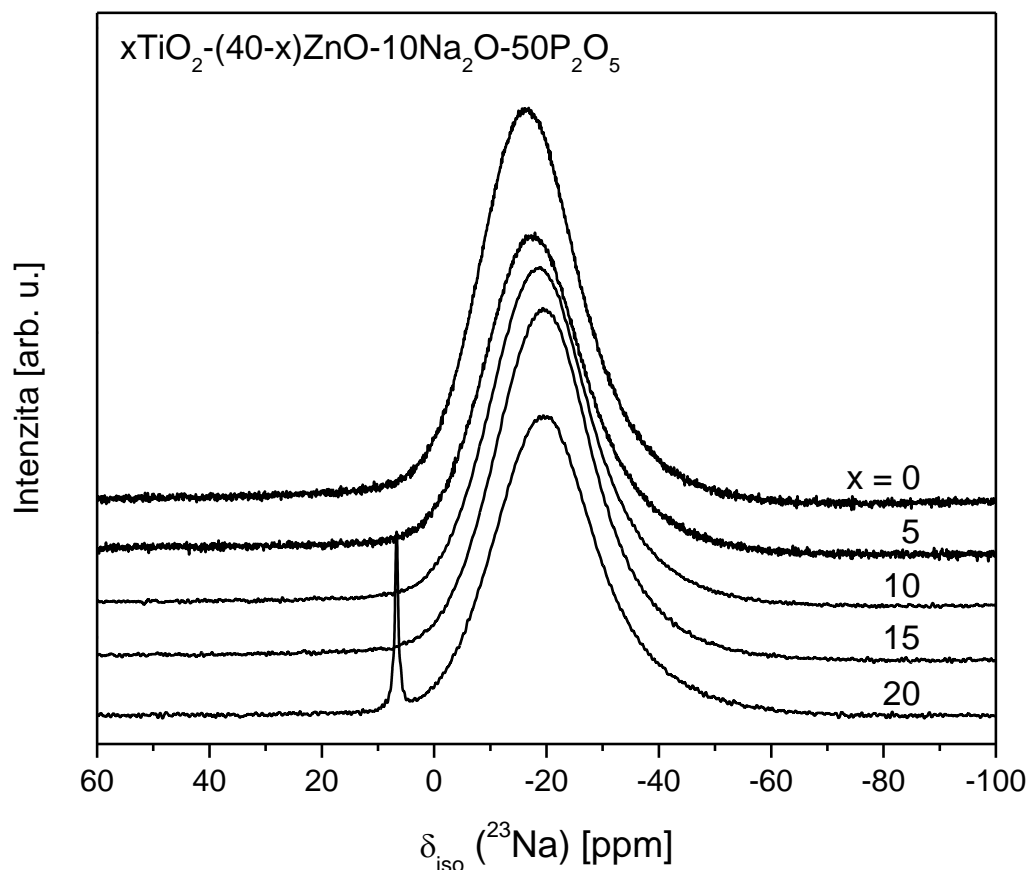


**Obr. 47** - Statická  $^{31}\text{P}$  NMR spektra studovaných skel

Statickou NMR spektroskopií byla získána spektra korelující s výsledky Ramanovy spektroskopie, lze tak předpokládat, že dochází ke změně od metafosforečnanové struktury ke směsi metafosforečnanů a difosforečnanů. U vzorku s 1 mol. % jsou pásy stále velice podobné pásům čistých metafosforečnanů, avšak se zvyšujícím se množstvím titanu roste pás odpovídající difosforečnanu titaničitému (viz obr. 47). Statická  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie tedy potvrzuje měnící se okolí fosforu s rostoucím množstvím titanu.

Strukturní informace byla dále doplněna  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR, obr. 48.



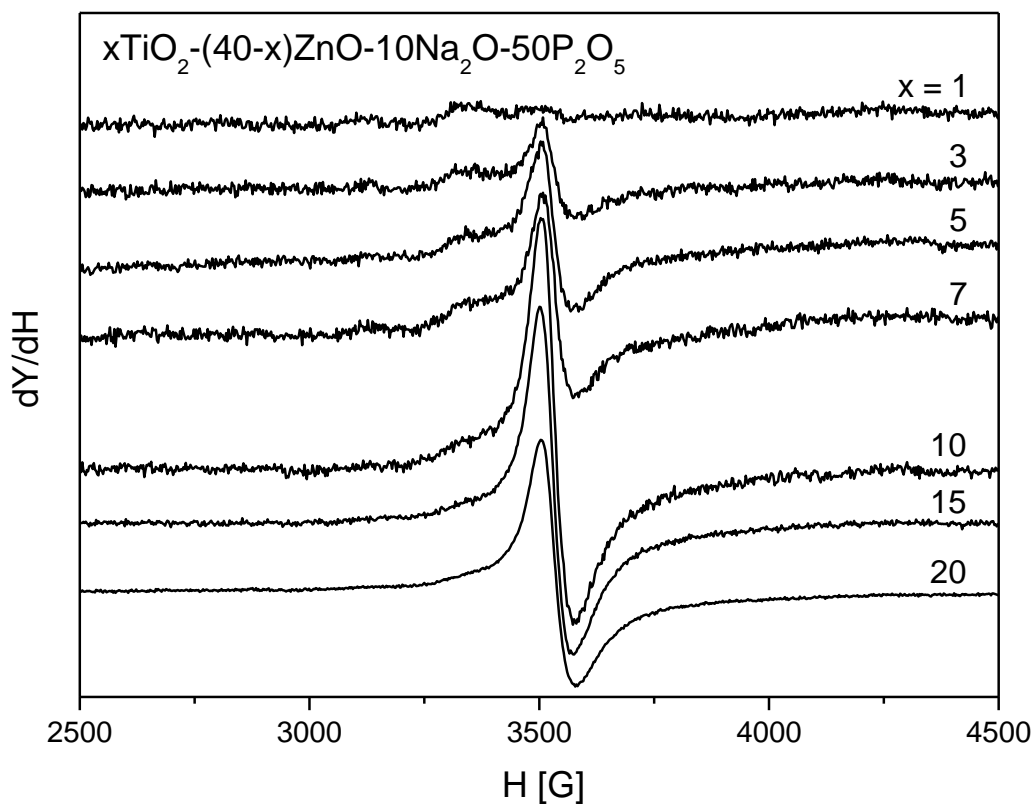


**Obr. 48** –  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spektra studovaných skel

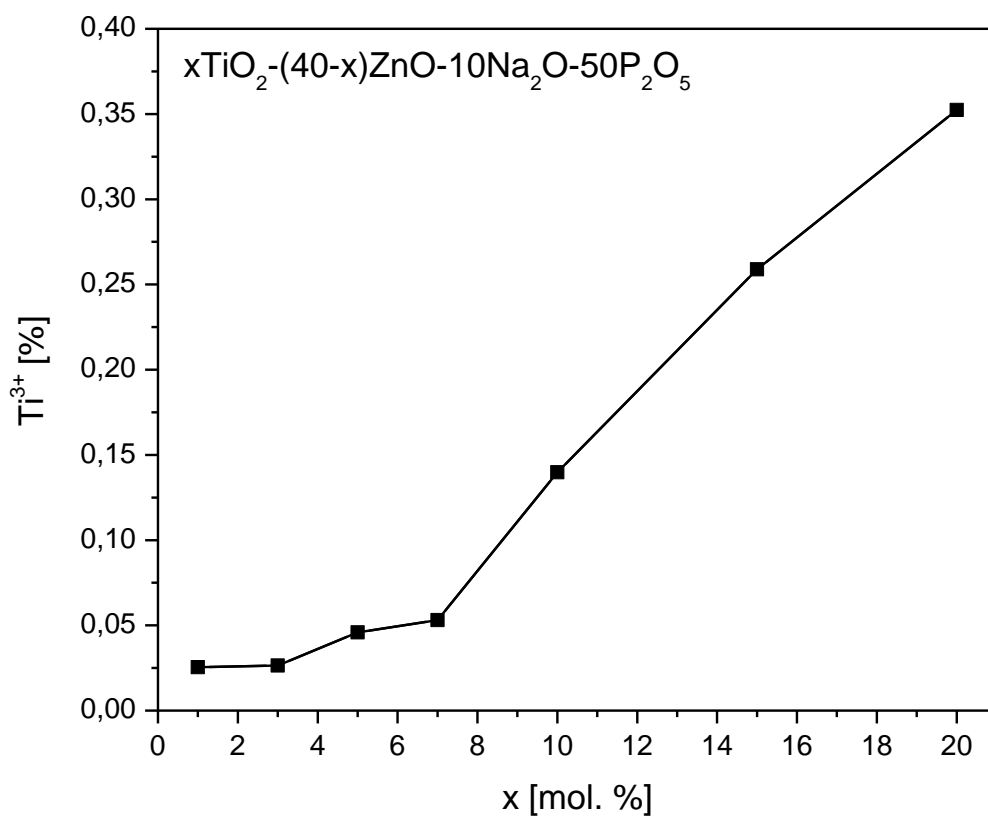
Z naměřených spekter je patrné, že nedochází k výraznému posunu izotropních pásů jednotlivých skel, okolí sodíku se se zvyšujícím množstvím titanu tedy nemění. Pás při 6,5 ppm u skla s 20 mol. %  $\text{TiO}_2$  je blízký pásu iontu  $\text{Na}^+$  v  $\text{NaCl}$ . Dále ukazuje, že přibližně 4% sodíku má krystalické okolí.

### 4.3.3 Elektronová paramagnetická rezonance

Na základě fialového zabarvení skel byla předpokládána přítomnost paramagnetického iontu  $\text{Ti}^{3+}$ , který je detekovatelný právě metodou EPR. Fialové zabarvení skel je zde tedy způsobeno dovolenými přechody elektronu v systému s elektronovou konfigurací  $3d^1$  [39]. Spektra jednotlivých skel jsou na obr. 49, množství zredukovaného titanu je na obr. 50.



**Obr. 49** - EPR spektra studovaných skel



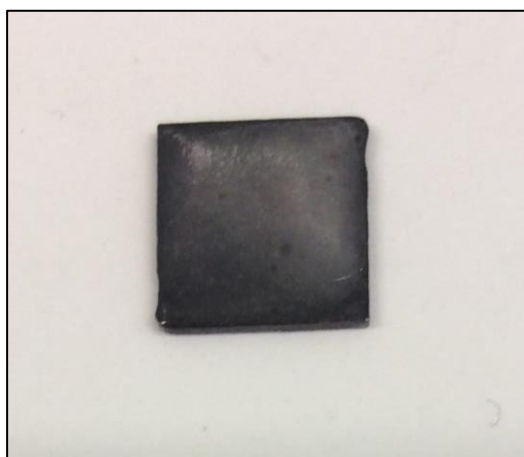
**Obr. 50** – Kompoziční závislost obsahu Ti<sup>3+</sup>

Ze spekter, kde je viditelný nárůst iontu  $Ti^{3+}$  s rostoucím přídatkem  $TiO_2$ , byla z plochy pásu spočítána koncentrace zredukovaného titanu (viz obr. 50). Množství zredukovaného titanu nedosahuje ani 0,5 % a nemůže tedy výrazně ovlivnit vlastnosti skel. Jeho koncentrace je ale dostatečná ke zjištění tvaru koordinačního polyedru titanu. Ion  $Ti^{3+}$  u metody EPR sloužil jako sonda hledící na své okolí a bylo zjištěno, že okolí iontu  $Ti^{3+}$  má symetrii axiálně deformovaného oktaedru, kde  $g = 1,926 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$  a nemění se. Jeho koordinační číslo 6 lze očekávat i u iontu  $Ti^{4+}$ , protože není důvod předpokládat, že při změně mocenství dojde ke změně okolí daného iontu.

#### 4.4 Studium vrstev

Z charakteristik studovaných skel vyplývá, že jsou akceptovatelná jako vhodná možnost volby pro výrobu bioskel. Oproti zadání diplomové práce tak byly navíc vytvořeny sklovité vrstvy na titanovém substrátu podle postupu uvedeném v kapitole 3.1.3.

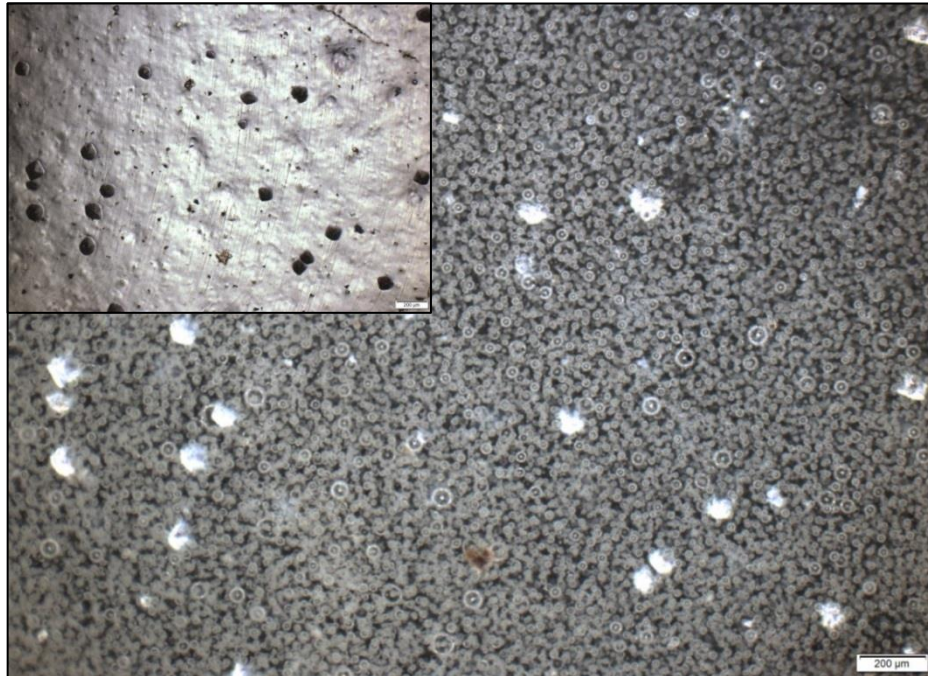
Jednotlivé vrstvy se od sebe vzhledem mírně lišily, vrstva s 0 mol. %  $TiO_2$  byla mírně doběla zakalená a postupem času se na ní začaly objevovat praskliny. U vrstvy se 3 mol. %  $TiO_2$  se také projevil nepatrný mléčný zákal, avšak vrstva zůstala celistvá (viz obr. 51). V případě vrstvy s 15 mol. %  $TiO_2$  byl problém již vrstvu utavit, ani při 1000 °C se nepodařilo vytvořit souvislou sklovitou vrstvu, stále převládal výrazně bílý práškový vzhled. Vzhledem k mléčnému zakalení byly vrstvy následně studovány pomocí optického mikroskopu.



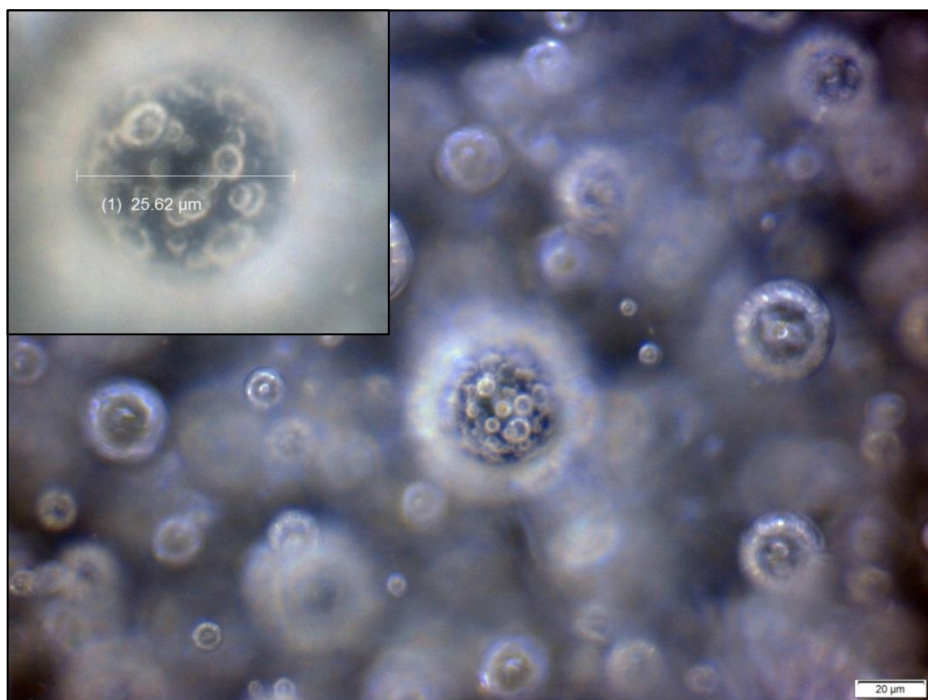
**Obr. 51** - Připravená vrstva  
(3 mol. %  $TiO_2$ ) na titanovém  
substrátu

#### 4.4.1 Optická mikroskopie

Vrstvy s 0 a 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  byly studovány optickým mikroskopem, jednotlivé snímky jsou na obr. 52 a obr. 53.



**Obr. 52** - Sklokeramická vrstva s 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  – pohled na povrch (vložený obrázek) a do objemu



**Obr. 53** - Sklokeramická vrstva s 3 mol %  $\text{TiO}_2$

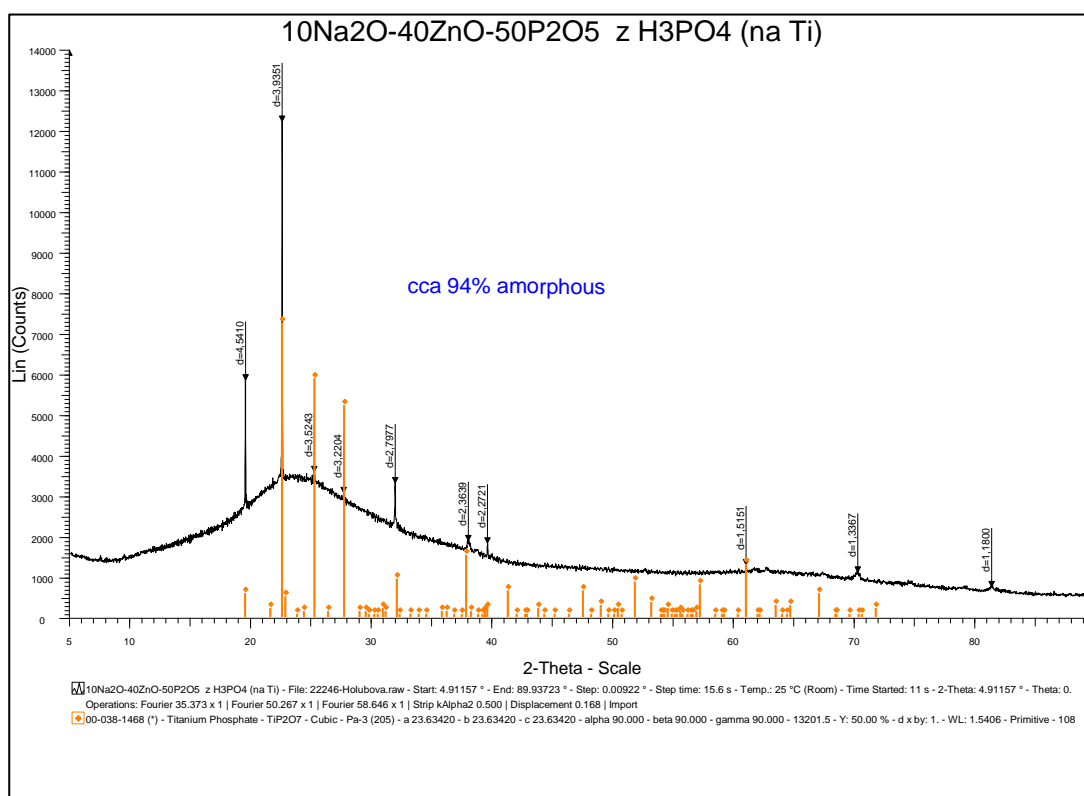
Zvětšení jednotlivých vrstev pomocí optického mikroskopu ukázalo, že vrstvy mají tendenci krystalizovat. Ta je způsobena samotným způsobem přípravy vrstvy, kdy objemové sklo bylo rozemleto na prášek, což při následném tavení umožnilo heterogenní nukleaci.

Na povrchu vrstvy se 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  jsou již viditelné krystaly, desítky mikrometrů pod povrchem je znatelné velké množství rostoucích krystalitů (viz obr. 52). Stonásobné zvětšení (vložený obrázek) umožňuje zobrazení jednoho krystalitu spolu s jeho rozměry (viz obr. 53).

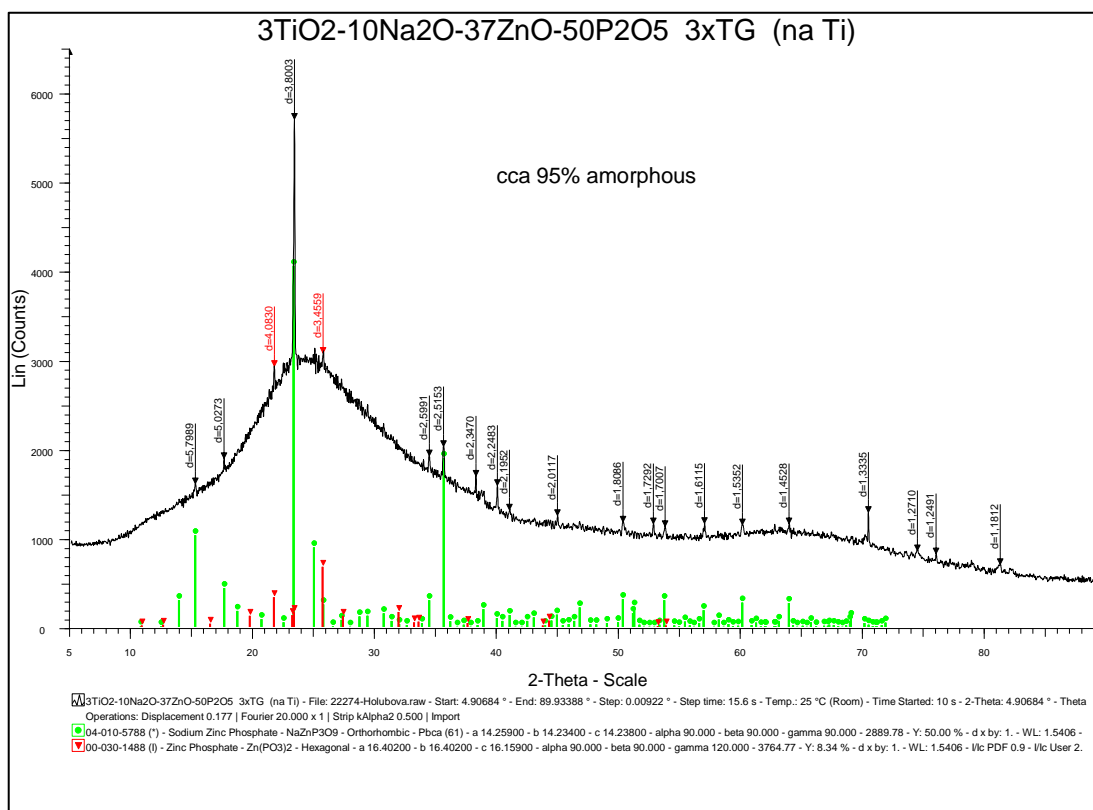
Bylo tak zjištěno, že mléčný zákal je způsoben tím, že se v podstatě jedná o sklokeramický materiál.

#### 4.4.2 Rentgenová difrakce

Z důvodu, že připravené vrstvy mají sklokeramický charakter, byly následně studovány rentgenovou difrakcí. Výběr z jednotlivých spekter je na obr. 54 a obr. 55.



**Obr. 54** - Rentgenová analýza vrstvy s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$



**Obr. 55** - Rentgenová analýza vrstvy s 3 mol. % TiO<sub>2</sub>

Rentgenová difrakce určila u vrstvy s 0 mol. % TiO<sub>2</sub> přítomnost difosforečnanu titaničitého a z toho důvodu byla připravena nová druhá vrstva s 0 mol. % TiO<sub>2</sub>. U této vrstvy rentgenová difrakce nedokázala určit převládající typ struktury vzhledem k preferenční orientaci krystalových vrstev. Rozdíl u vrstev byl i v přítomnosti amorfni fáze, zatímco u první vrstvy bylo určeno celkem cca. 94 % amorfni fáze, u druhé vrstvy byl podíl amorfni fáze cca. 25 %. Dodatečné studování vrstev metodou XRF prokázalo přítomnost titanu u obou vrstev. Titan ve vrstvě tedy patrně pochází z titanového substrátu.

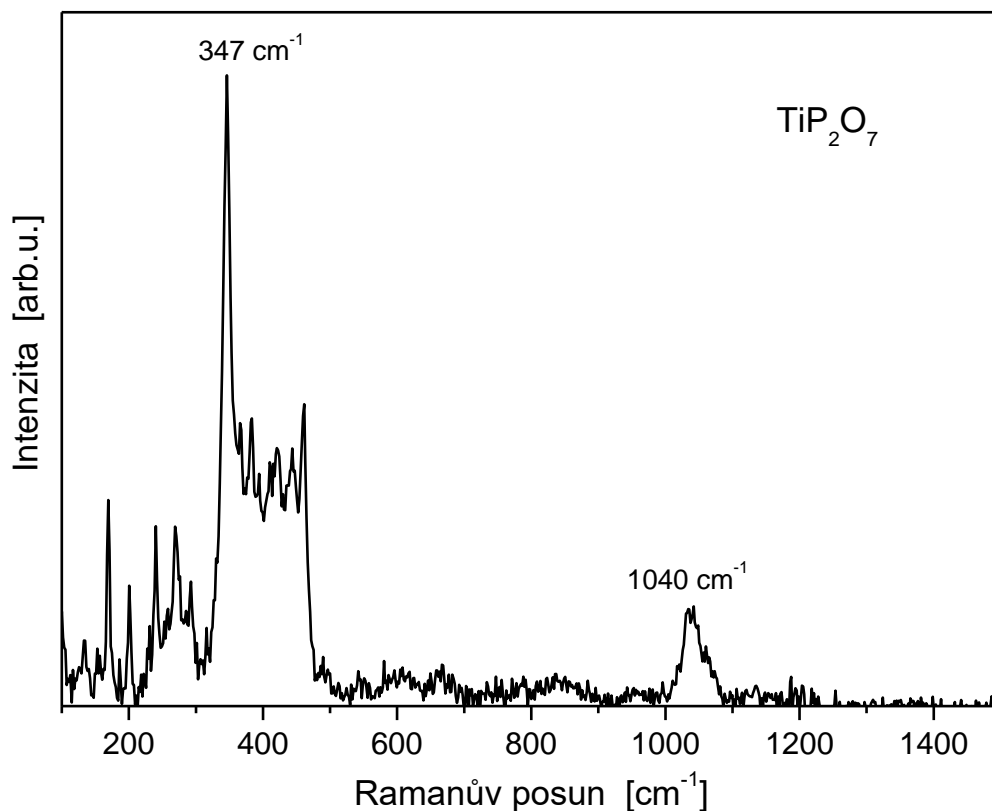
Rozbor vrstvy s 3 mol. % TiO<sub>2</sub> určil přítomnost metafosforečnanu zinečnatého a metafosforečnanu sodno-zinečnatého, skelná fáze podle XRD však i nadále činila více než 95 %, obr. 55.

U vrstvy s 15 mol. % TiO<sub>2</sub> bylo určeno celkem 25 % amorfni fáze, jako převládající typ struktury byl určen difosforečnan titaničitý a orthofosforečnan sodno-titaničitý. Vrstva s 15 mol. % TiO<sub>2</sub> však ze substrátu po krátké době odpadla.

Ke zjištěným typům struktury byla následně změřena Ramanova spektra krystalů a krystalitů.

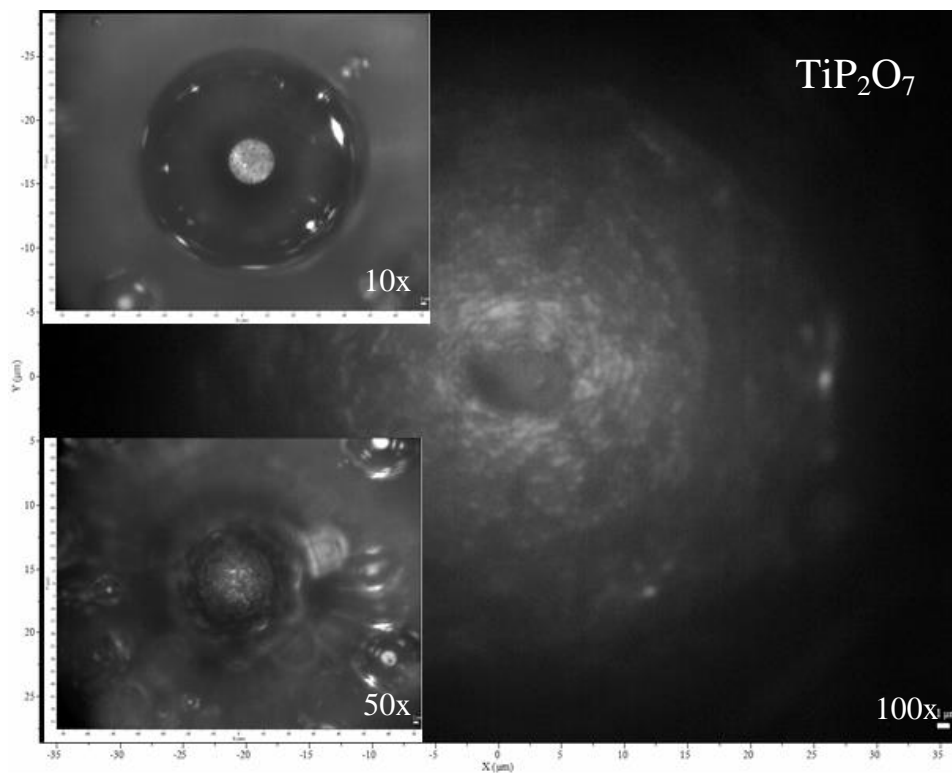
### 4.4.3 Ramanova spektroskopie

Vrstvy s 0 a 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  byly studovány Ramanovou spektroskopií. Studie byla zaměřená na krystaly a krystality rozpoznané rentgenovou difrakcí. Jednotlivá Ramanova spektra jsou uvedena na obr. 56 a obr. 58.

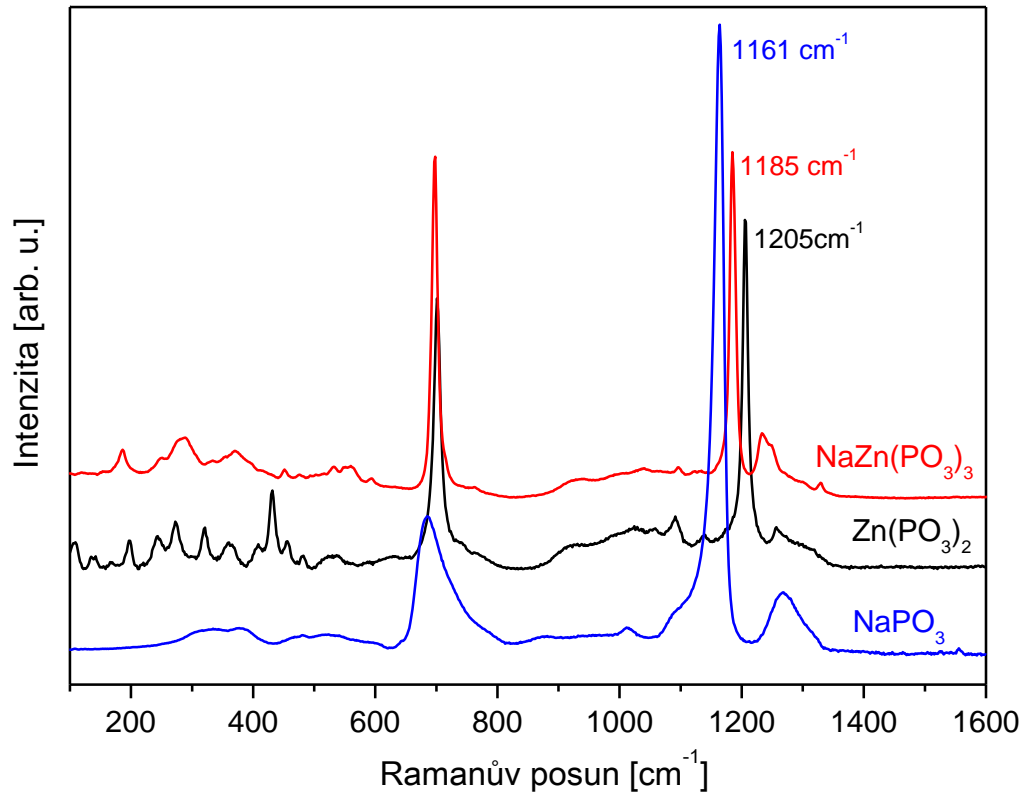


**Obr. 56** - Ramanovo spektrum rostoucího krystalitu ve vrstvě s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$

U vrstvy s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  se objevují pásy při  $347$  a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , které jsou charakteristické pro difosforečnany. Běžně velmi intenzivní pás při  $1040\text{ cm}^{-1}$ , má na uvedeném spektru relativně malou intenzitu vůči pásu při  $347\text{ cm}^{-1}$ , spektrum tedy ukazuje na rostoucí krystalit s nedostatečně vyvinutou mřížkou. Krystalit difosforečnanu titaničitého ve vrstvě s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  je na obr. 57.

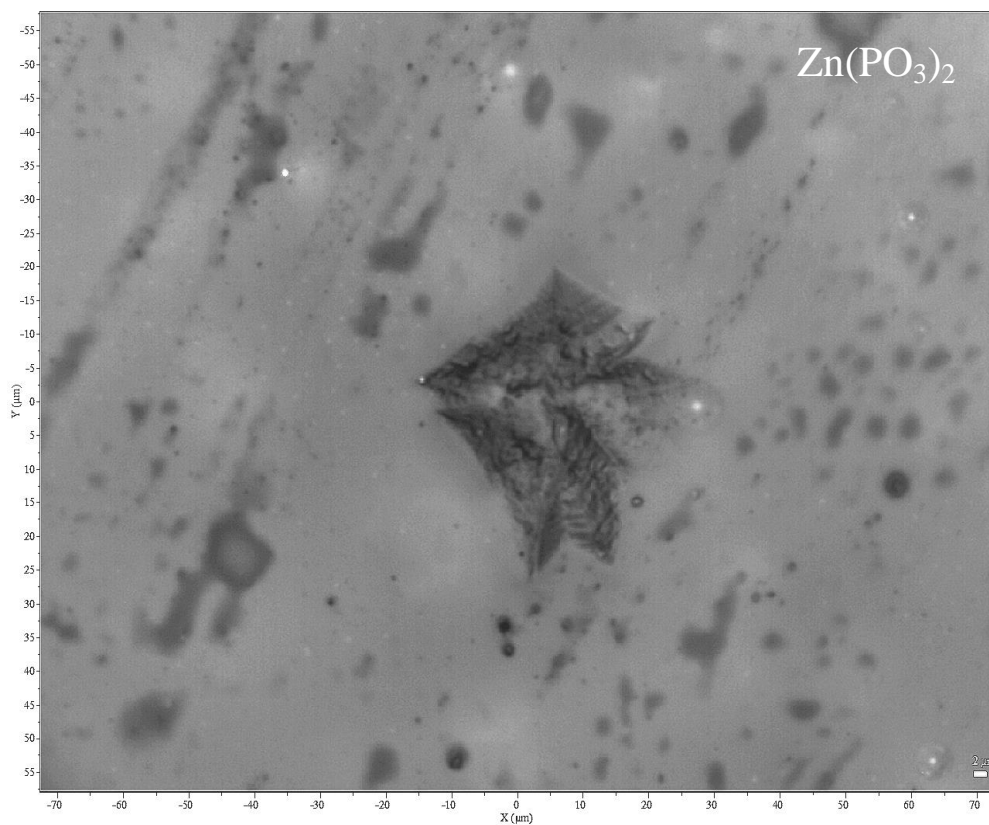


**Obr. 57** - Rostoucí krystalit ve vrstvě s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$ , pro lepší představu je zde uveden při různých zvětšení

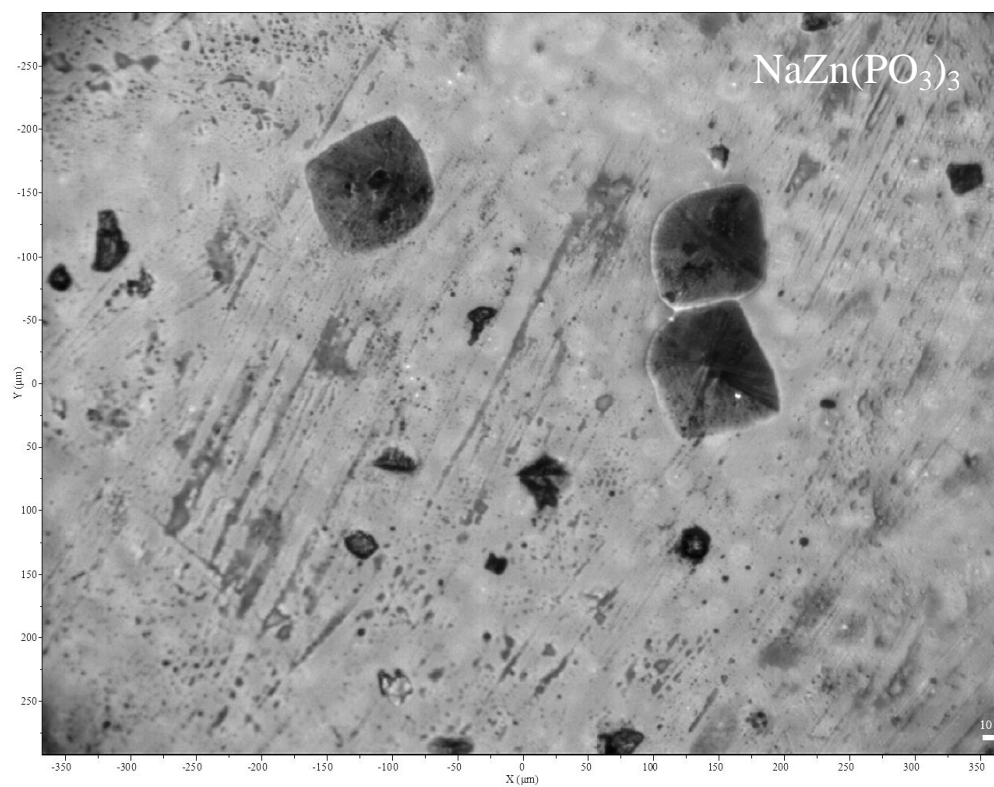


**Obr. 58** Ramanova spektra krystalů  $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3$  a  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  ve vrstvě s 3 mol. %  $\text{TiO}_2$ ; doplněno je spektrum  $\text{NaPO}_3$ , detaily viz text





**Obr. 59** – Krystal  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  na povrhu vrstvy s 3 mol. %  $\text{TiO}_2$



**Obr. 60** - Krystal  $\text{NaZn}(\text{PO}_3)_3$  na povrhu vrstvy s 3 mol. %  $\text{TiO}_2$

Při studiu vrstvy s 3 mol. % TiO<sub>2</sub> byly nalezeny dva typy krystalů s různými Ramanovými spektry, která jsou uvedena na obr. 58. Pro následnou diskuzi je na tomto obrázku přidáno také spektrum komerčního NaPO<sub>3</sub>. Pro krystal Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, který je na obr. 59 je typické spektrum vykazující pásy při 700 a 1205 cm<sup>-1</sup>. Ve spektru krystalu, jehož snímek je na obr. 60, se nachází typický pás při 700 cm<sup>-1</sup> odpovídající vibraci můstkových kyslíků strukturální jednotky Q<sup>2</sup> a pás při 1185 cm<sup>-1</sup> odpovídající vibraci nemůstkových kyslíků, který leží mezi odpovídající vibrací zinečnaté soli (1205 cm<sup>-1</sup>) a sodné soli (1175 cm<sup>-1</sup>). Z toho lze oprávněně usoudit, že se jedná o směsný metafosforečnan sodno-zinečnatý.

Ramanova spektroskopie tak potvrdila výsledky rentgenové difrakce. U vrstev s 0 a 3 mol. % TiO<sub>2</sub> byly dále změřeny hodnoty T<sub>g</sub>, T<sub>d</sub>, a mikrotvrdość.

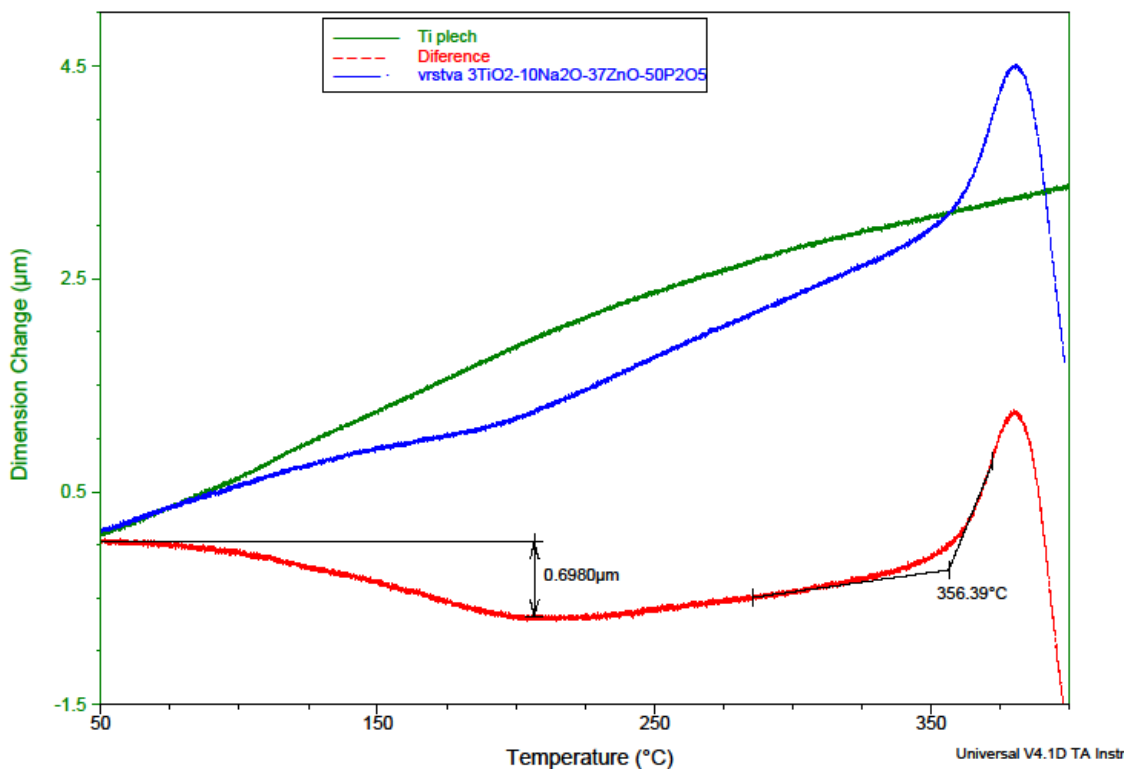
#### 4.4.4 Termomechanická analýza

U vrstev s 0 a 3 mol. % TiO<sub>2</sub> byly změřeny hodnoty teplot skelného přechodu T<sub>g</sub> a dilatační teploty měknutí T<sub>d</sub>. Z důvodu, že vrstvy měly pravděpodobně velký vnitřní objem a při zahřátí výrazně relaxovaly, docházelo během měření ke kontrakci sklokeramické vrstvy. Výsledky, včetně změny výšky Δh, o kterou sklokeramická vrstva poklesla, jsou v tab. 7.

**Tab. 7** T<sub>g</sub>, T<sub>d</sub> a Δh připravených vrstev. V závorce jsou uvedeny hodnoty T<sub>g</sub> a T<sub>d</sub> pro příslušná objemová skla.

	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>d</sub> [°C]	Δh [μm]
1.vrstva-Ti0	316,9 (323,9)	363,7 (348,5)	0,345
2.vrstva-Ti0	315,8 (323,9)	372,0 (348,5)	0,487
vrstva-Ti3	359,9 (379,7)	383,72 (409,8)	0,698

Hodnoty T<sub>g</sub> byly o něco nižší než hodnoty samotných skel. Větší rozsah mezi T<sub>g</sub> a T<sub>d</sub> u vrstvy s 0 mol. % TiO<sub>2</sub> je pravděpodobně způsoben přítomností titanu ze substrátu, viz kapitola 4.4.2. U studovaných objemových skel měl zvyšující se obsah titanu za následek zvětšení rozdílu mezi T<sub>g</sub> a T<sub>d</sub>. Nižší hodnoty u obou veličin v případě vrstvy s 3 mol. % TiO<sub>2</sub> ve srovnání s původním sklem jsou zřejmě způsobené částečnou krystalizací.



**Obr. 61** - Záznam z měření termomechanické analýzy a stanovení výšky poklesu vrstvy

Změřením termomechanických vlastností samotného titanu a jejich odečtením od hodnot sklokeramické vrstvy na titanovém substrátu bylo možné stanovit výšku poklesu vrstvy, obr. 61. Vrstvy relaxovaly do 1 µm.

Porovnáním teplotní roztažnosti titanu ( $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) s roztažností objemových skel se zjistilo, že sklo s 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  ( $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) má roztažnost nejbližší hodnotám roztažnosti použitého substrátu Titan Grade 2. Popraskání vrstvy s 0 mol. %  $\text{TiO}_2$  a odlupování vrstvy s 15 mol. %  $\text{TiO}_2$  lze tedy vysvětlit rozdílnou teplotní roztažností titanového substrátu a jednotlivých skel.

#### 4.4.5 Mikrotvrдость podle Vickerse

U vrstev s 0 a 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  byla změřena mikrotvrдость. Naměřené hodnoty jsou v tab. 8.

**Tab. 8** - Mikrotvrdość připravěných vrstev. Hodnoty v zavorkach pedstavuj mikrotvrdość přřsluřných objemovch skel

	HV [MPa]
1.vrstva-Ti0	2684 (2703)
2.vrstva-Ti0	2840 (2703)
vrstva-Ti3	2915 (3201)

U vrstev s 0 mol. % TiO<sub>2</sub> se mikrotvrdość od hodnot samotnch skel přřlřř nelřř, u vrstvy s 3 mol. % TiO<sub>2</sub> je mikrotvrdość nepatrn nřřř. Mřřn rozdřřly pravdpodobn způsobila asten krystalizace sklokeramickch vrstev. Srovnnřř velikosti vrypu indentoru a krystalu je pro představu uvedeno na obr. 62.



**Obr. 62** - Otisk indentoru ve vrstvě s 3 mol. % TiO<sub>2</sub>

## 5 ZÁVĚR

Byla studována fosforečnanová skla systému  $x\text{TiO}_2-(40-x)\text{ZnO}-10\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ , kde  $x = 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$ . Tato skla vzhledem ke svému chemickému složení by mohla být potenciálně zajímavá pro využití jako bioskla. Studovaná skla obsahují prvky prospěšné lidskému organismu (Zn, Na, P) a titan, který fosforečnanovým sklům dodává výrazné zpevnění, vysokou chemickou odolnost a zároveň je pro lidské tělo inertní. Přítomnost titanu, který se částečně redukoval na ion  $\text{Ti}^{3+}$ , způsobila u skel fialové zabarvení, jehož míra se zvyšovala s rostoucím množstvím  $\text{TiO}_2$ . U studovaných skel byla měřena měrná hmotnost a molární objem, teplota skelného přechodu, dilatační teplota měknutí a koeficient teplotní roztažnosti, rozpustnost, mikrotvrdost podle Vickerse a povrchová energie. Ke studiu struktury byla použita Ramanova spektroskopie, nukleární magnetická rezonance ( $^{31}\text{P}$  a  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR) a elektronová paramagnetická rezonance.

Přípravě skel předcházelo otestování tří různých způsobů přípravy fosforečnanových skel s cílem určit vhodnou metodu přípravy pro skla s titanem. Jako nejlepší se ukázala příprava z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Byla stanovena měrná hmotnost a molární objem k posouzení vlivu  $\text{TiO}_2$  na kompaktnost sklovité sítě. Bylo zjištěno, že při nízkých koncentracích  $\text{TiO}_2$  dochází k růstu měrné hmotnosti, což souvisí se záměnou čtyřkoordinovaného zinku šestikoordinovaným titanem, tedy metafosforečnanová struktura se stává kompaktnější. Od skla se 3 mol. %  $\text{TiO}_2$  ale dochází ke zvýšené tvorbě strukturních jednotek  $Q^1$ , jejichž délka vazby P-O se zvětšuje a sklovitá síť se naopak stává objemnější.

Naměřené hodnoty teploty skelného přechodu, dilatační teploty měknutí a koeficientu teplotní roztažnosti potvrdily zpevnění struktury studovaných skel vlivem přítomnosti titanu. Se zvyšujícím se množstvím  $\text{TiO}_2$  se sklovitá struktura stávala pevnější, což bylo způsobeno vestavováním prvku s vyšší koordinací.

Vzhledem k potenciální možnosti využít studovaná skla jako biomateriály byla po relativně dlouhou dobu sledována rozpustnost vybraných skel ( $x = 0, 1, 7, 15$ ). Jako rozpouštědla byla vybrána demineralizovaná voda a fyziologický roztok (0,9 % roztok NaCl). Bylo zjištěno, že již přítomnost 1 mol. %  $\text{TiO}_2$  výrazně snižuje rozpustnost studovaných skel. Dále bylo zjištěno, že se vybraná skla rychleji rozpouští ve fyziologickém roztoku. Tuto skutečnost lze vysvětlit převedením málo rozpustných fosforečnanů na rozpustné chloridy a sodné soli fragmentů fosforečnanové struktury. Experiment zároveň umožnil stanovit tloušťku povrchové vrstvy vybraných skel a bylo zjištěno, že sklo bez titanu

má tloušťku povrchové vrstvy  $\sim 47 \mu\text{m}$  a sklo s 1 mol. %  $\text{TiO}_2 \sim 7 \mu\text{m}$ . U skel s vyšším obsahem  $\text{TiO}_2$  byly změny v hmotnosti tak malé, že se blížily experimentální chybě, proto u těchto skel nebyly výsledky dále podrobně analyzovány. Se zvyšujícím se obsahem titanu rostla také mikrotvrdość, která spolu s rozpustností dobře koreluje s představou zpevnění strukturní sítě titanem.

Měření povrchové energie ukázalo, že celková povrchová energie studovaných skel byla ovlivněna především polární složkou povrchové energie. Ta až do bodu  $x = 3$  nejdříve klesala, což patrně souvisí se zvyšujícím se obsahem  $\text{TiO}_2$ , který snižuje hydrofilitu metafosforečnanových skel. Následný nárůst polární složky, a tím i celkové povrchové energie, není zcela objasněn, pravděpodobně je způsoben změnou sklovité struktury.

Struktura skel byla studována pomocí Ramanovy,  $^{31}\text{P}$  a  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spektroskopií, pro doplnění bylo použito také statické  $^{31}\text{P}$  NMR. Bylo zjištěno, že se vzrůstající koncentrací titanu metafosforečnanová struktura částečně přecházela na difosforečnanovou strukturu, výraznější změna byla pozorována od 3 mol. %  $\text{TiO}_2$ . Současně bylo zjištěno, že nejbližší okolí sodíku se v celém studovaném koncentračním rozsahu nemění.

Fialové zabarvení skel ukázalo na parciální redukci  $\text{Ti}(+\text{IV})$  na  $\text{Ti}(+\text{III})$ , který je díky své elektronové konfiguraci  $3d^1$  zjiřitelný metodou EPR. Bylo zjiřtěno, že množství zredukovaného titanu nedosahuje ani 0,5 % a že koordinační polyedr titanu je tvořen axiálně deformovaným oktaedrem.

Byla testována možnost přípravy vrstev z práškového materiálu na titanovém substrátu. K tomu byla vybrána skla s 0, 3 a 15 mol. %  $\text{TiO}_2$ . Z těchto skel bylo možné připravit jen jednu mechanicky stabilní vrstvu ( $x = 3$ ), jejíž teplotní roztažnost je blízká teplotní roztažnosti titanu. Všechny vrstvy vykazovaly sklokeramický charakter. Pomocí optického mikroskopu byla pozorována přítomnost mikrokrystalitů, které byly následně vyhodnoceny rentgenovou difrakcí jako krystality metafosforečnanů, difosforečnanů a orthofosforečnanů v závislosti na charakteru studované vrstvy. Přítomnost krystalitů byla následně potvrzena Ramanovou spektroskopií. Vznik sklokeramické vrstvy pravděpodobně souvisí se způsobem přípravy z práškového materiálu, který v průběhu tavení vnáší do systému nukleační centra. Dále byly u připravených vrstev měřeny teploty skelného přechodu a mikrotvrdość podle Vickerse. V obou případech měly sklokeramické vrstvy nižší hodnoty, než měla objemová skla, což je způsobené právě částečnou krystalizací materiálu. Studium obdobných vrstev by v budoucnu mohlo být zajímavé z hlediska jak základního, tak aplikovaného výzkumu.

## 6 LITERATURA

- [1] Jones J. R., Clare A. G., *Bio-Glasses: an introduction*, (2012), ISBN 978-0-470-71161-3
- [2] Drahotová O. a kolektiv, *Historie sklářské výroby v českých zemích I. díl*, Praha (2005), ISBN 80-200-1287-7
- [3] Volf M.B., *Chemie skla*, Praha (1978)
- [4] Holub J., Lyer S., *Stručný etymologický slovník jazyka českého*, Praha (1978), ISBN 80-04-23715-0
- [5] Harper D., *Online Etymology Dictionary* [online], [cit. 18-04-15]. Dostupné z: <https://www.etymonline.com/word/glass>
- [6] Shelby J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*, Cambridge (2009), ISBN 0-85404-639-9
- [7] Omrani R. O, Krimi S., Videau J. J., Khattech I., Jazouli A. E., Jemal M., *Journal of Non-Crytalline Solids* **390** (2014) 5-12
- [8] Koudelka L., Mošner P., Rösslerová I., *Sklář a keramik* **7-8** (2013) 155-159
- [9] Takebe H., Baba Y., Kuwabara M., *Journal of Non-Crytalline Solids* **352** (2006) 3088-3094
- [10] Tischendorf B., Otaigbe J. U., Wiench J.W., Pruski M., Sales B. C., *Journal of Non-Crytalline Solids* **282** (2001) 147-158
- [11] Hoppe U., Walter G., Carl G. Neufeind J., Hannon A. C., *Journal of Non-Crytalline Solids* **351** (2005) 1020-1031
- [12] Kanwal N., Toms H., Perras F. A., Bryce D. L., Karpukhina N., Abrahams I., *Journal of Materials Chemistry B* **3** (2015) 8842-8855
- [13] Brow R.K., Tallant D. R., Meyers S. T., Phifer C. C., *Journal of Non-Crytalline Solids* **191** (1995) 45-55

- [14] Abou Neel E. A., O'Dell L. A., Smith M. E., Knowles J. C., *J Mater Sci: Mater Med* (2008) 19:16669-1679
- [15] Brow R. K., Tallant D. R., Hudgens J. J., Martin S. W., Irwin A. D., *Journal of Non-Crystalline Solids* **177** (1994) 221-228
- [16] Brow R. K., Click C. A., Alam T. M., *Journal of Non-Crystalline Solids* **274** (2000) 9-16
- [17] Vitale-Brovarone C., Novajra G., Milanese D., Lousteau J., Knowles J. C., *Materials Science and Engineering C* **31** (2011) 434-442
- [18] Kiani A., Cahill L. S., Abou Neel E. A., Hanna J. V., Smith M. E., Knowles J. C. *Materials Chemistry and Physics* **120** (2010) 68-74
- [19] Brauer D. S., Karpukhina N, Law R. V., Hill R. G., *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** (2010) 2626-2633
- [20] Krimi S., Jazouli A. El, Rabardel L., Couzi M., Mansouri I., Flem G. Le, *Journal of Solid State Chemistry* **102** (1993) 400-407
- [21] Robinson A., *Vědci - Cesty objevů*, Nakladatelství Slovart (2013), ISBN 978-80-7391-706-7
- [22] West A. R., *Solid state chemistry and its applications-Second edition, student edition* (2015) ISBN 9781-1-119-94294-8
- [23] Mustarelli P., *Phosphorus Research Bulletin* **10** (1999) 25-36
- [24] Vlček M., Wágner T. (Ed.), *Metody charakterizace materiálů*, Pardubice (2012), ISBN 978-80-7395-521-2
- [25] Vojtěch D., *Materiály a jejich mezní stavy*, Praha: VŠCHT Praha (2010), ISBN 978-80-7080-741-5
- [26] Čičmanec P., Hájek M., Drobná H., Frolich K., *Fyzikální chemie pro bakalářské stadium*, Pardubice: Univerzita Pardubice (2016), ISBN 978-80-7560-006-6
- [27] Abou Neel E. A., O'Dell L. A., Smith M. E., Knowles J. C., *J Mater Sci: Mater Med* **19** (2008) 1669-1679



- [28] Abou Neel E. A., Ahmed I., Blaker J. J., Bismarck A., Boccaccini A. R., Lewis M. P., *Acta Biomater.* **1** (2005) 553–63
- [29] Abou Neel E. A., Chrzanowski W., Knowles J.C., *Acta Biomaterialia* **4** (2008) 523-534
- [30] Owens D. K., Wendt R. C., *Journal of Applied Polymer Science* **13** (1969) 1741-1747
- [31] Ganguli M., Rao K.J., *Journal of Non-Crystalline Solids* **243** (1999) 251
- [32] Sinouh H., Bih L., Azrour M., El Bouari A., Benmokhtar S., Manoun B., Belhorma B., Baudin T., Berthet P., Haumont R., Solas D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73** (2012) 961-968
- [33] Luo D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton 2001, str. 9–52.
- [34] Brow R. K., *Journal of Non-Crystalline Solids* **263&264** (2000) 1-28
- [35] Silva A. M. B., Correia R. N., Oliveira J. M. M., Fernandes M. H. V., *Journal of the European Ceramic Society* **30** (2010) 1253-1258
- [36] Lee S., Maeda H., Obata A., Ueda K., Narushima T., Kasuga T., *Journal of Non-Crystalline* **426** (2015) 35-42
- [37] Kaur M, Anupinder S., Thakur V., Singh L., *Journal of Molecular Structure* **1089** (2015) 95-101
- [38] Balachandran U., Eror N. G., *Journal of Solid State Chemistry* **42** (1982) 276-282
- [39] Toloman D., Suciu R., Leostean C., Regos A., Ardelean I. *Physica B* **438** (2014) 84-87