

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra obecné a anorganické chemie

**STUDIUM FOSFÁTOVÝCH SKEL DRASELNÝCH
MODIFIKOVANÝCH OXIDEM WOLFRAMOVÝM**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Anna Marušková

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.

2020

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
Department of General and Inorganic Chemistry

STUDY OF POTASSIUM PHOSPHATE GLASSES
MODIFIED WITH TUNGSTEN OXIDE

BACHELOR THESIS

AUTHOR: Anna Marušková

SUPERVISOR: prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.

2020

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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 24. června 2020

Anna Marušková

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat prof. Ing. Ladislavu Koudelkovi, DrSc. za vstřícný přístup, odborné vedení bakalářské práce a pomoc, kterou mi po dobu studia věnoval. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Petru Kalendovi, PhD. a Ing. Filipu Zikmundovi za jejich pomoc a cenné rady.

V neposlední řadě také děkuji své rodině a přátelům za trpělivost a velkou oporu, kterou mi v průběhu studia věnovali.

SOUHRN

V této bakalářské práci byly studovány vzorky skel ternárního systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$ připravené reakcí K_2CO_3 , WO_3 a H_3PO_4 postupným zahřevem reakční směsi na $800-950\text{ }^\circ\text{C}$ s následným odlitím taveniny do grafitové formy. Celkem bylo syntetizováno 11 homogenních vzorků skel ve třech kompozičních řadách (A) $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ s konstantním obsahem K_2O , (B) $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$ s konstantním obsahem WO_3 a (C) $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$ s obsahem 20-50 mol.% WO_3 . Některá skla byla zbarvena modře nebo zeleně z důvodu přítomnosti iontů W^{5+} . Byl též studován vliv optické bazicity na zbarvení skel. U všech připravených vzorků skel byly stanoveny fyzikálně-chemické vlastnosti (měrná hmotnost, molární objem). Skla s vyšším obsahem K_2O byla hygroskopická. Termické chování skel bylo studováno metodou diferenční termické analýzy, žárovou mikroskopií a dilatometricky. Z výsledků lze konstatovat, že teplota skelné transformace zpravidla vzrůstá s přidávkou WO_3 do skel. Ramanova spektra připravených skel ukázala, že oxid wolframový se do strukturní sítě studovaných skel zabudovává převážně ve formě oktaedrů WO_6 , čímž dochází k zesílení strukturní sítě skel a zkracování fosfátových řetězců. U řady C lze podle Ramanových spekter předpokládat tvorbu wolframátových klastrů přítomností pásu $833-834\text{ cm}^{-1}$ u skel s obsahem 40-50 mol.% WO_3 . Naproti tomu u skel řady A je posun maxima vibračního pásu z 955 cm^{-1} k nižším hodnotám vlnočtů s růstem WO_3 , to ukazuje na možnou změnu koordinace wolframu z WO_6 na WO_4 .

SUMMARY

In this bachelor's thesis, glass samples of the ternary system $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ were studied. Glasses were prepared by the reaction of K_2CO_3 , WO_3 and H_3PO_4 by heating the reaction mixture up to 800-950 °C followed by pouring the melt into graphite molds. Eleven homogeneous glass samples were synthesized in three composition series (A) $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ with a constant K_2O content, (B) $y\text{K}_2\text{O}-20\text{WO}_3-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$ with a constant WO_3 content and (C) $(50-1/2z)\text{K}_2\text{O}-z\text{WO}_3-(50-1/2z)\text{P}_2\text{O}_5$ with a content of 20-50 mol% of WO_3 . Some glasses were blue or green colored due to the presence of W^{5+} ions. The effect of optical basicity on the glass coloration was studied as well. Basic physico-chemical properties (density, molar volume) were determined for all prepared glasses. Glasses with a higher K_2O content were hygroscopic. Thermal behavior of glasses was studied by differential thermal analysis, hot stage microscopy and dilatometry. The glass transformation temperature increases mostly with an increase of WO_3 content in the glasses. Raman spectra of the prepared glasses showed that tungsten oxide is incorporated into the structural network of the studied glasses mainly in the form of WO_6 octahedra, which results in the crosslinking of the structural network of glasses and shortening of phosphate chains. According to the Raman spectra, the formation of tungstate clusters can be revealed in the C glass series by the presence of the vibrational band of 833-834 cm^{-1} in glasses with 40-50 mol% WO_3 . For glasses of the A series, the shift of the maximum of vibrational band from 955 cm^{-1} to lower wavelengths with an increase in WO_3 content indicates a possible coordination change of tungsten atoms from WO_6 to WO_4 .

OBSAH

ÚVOD.....	1
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	2
2.1 Skelné materiály	2
2.2 Fosfátová skla	3
2.2.1 Struktura fosfátových skel.....	3
2.2.2 Fosfátová skla s oxidem wolframovým.....	5
2.3 Metody použité k analýze skel.....	12
2.3.1 Plynová pyknometrie.....	12
2.3.2 Diferenční termická analýza.....	13
2.3.3 Žárová mikroskopie.....	13
2.3.4 Dilatometrie.....	14
2.3.5 Ramanova spektroskopie.....	14
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	16
3.1 Příprava vzorků.....	16
3.1.1 Použité chemikálie.....	16
3.1.2 Příprava vzorku skel.....	16
3.2 Charakterizace skel.....	17
3.2.1 Měrná hmotnost a molární objem.....	17
3.2.2 Chemická odolnost.....	17
3.3 Termická analýza.....	18
3.3.1 Diferenční termická analýza.....	18
3.3.2 Žárová mikroskopie.....	19
3.3.3 Dilatometrie.....	19
3.4 Ramanova spektroskopie.....	20
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	21
4.1 Charakterizace připravených vzorků	21

4.1.1	Měrná hmotnost a molární objem skel	24
4.1.2	Chemická odolnost	28
4.2	Termická analýza	29
4.2.1	Diferenční termická analýza	29
4.2.2	Žárová mikroskopie	34
4.2.3	Dilatometrie	35
4.3	Ramanova spektroskopie	36
5.	ZÁVĚR.....	40
6.	LITERATURA	42

ÚVOD

Anorganická skla patří mezi materiály široce využívané lidstvem po několik tisíciletí. Postupem času vzrůstala jak škála různých chemických složení skel, tak znalosti o jejich výrobě a vlastnostech. V současné době anorganická skla nacházejí četnou řadu nových aplikací a jsou nepostradatelná v mnoha moderních technologiích. Výhodou skelných materiálů je skutečnost, že jejich vlastnosti mohou být měněny a řízeny vhodnou modifikací složení.

Informace o sklech a jejich vlastnostech vzrůstaly již v minulých stoletích, ale poznatky o struktuře začaly přibývat až ve 20. století. Výzkum struktury skel se rozvíjí v posledních letech zejména díky tomu, že stále dochází k vývoji a zdokonalování experimentálních metod studia struktury skel. Pro studium struktury skel jsou hojně využívány metody difrakce neutronů, elektronů a rentgenového záření. Velkým přínosem se však staly metody nukleární magnetické rezonance, které jsou selektivní a u nichž se výrazně rozvinula technická stránka experimentů. Nadále jsou též využívány metody vibrační spektroskopie (Ramanova a infračervená spektra), které jsou pro výzkumné laboratoře v ČR ekonomicky dostupnější než výše uvedená zařízení.

Nejvíce rozšířená jsou samozřejmě skla silikátová vyráběná jako obalová, tabulová, užitková skla nebo skelná vlákna. Ostatní skelné materiály se sice vyrábějí v menším množství, ale nacházejí speciální uplatnění např. v optice nebo optoelektronice. Mezi skelné materiály, jimž je v posledních letech věnována velká pozornost, patří fosfátová skla, která nalézají uplatnění jako materiály pro lasery, zátavové materiály, skla pro ukládání radioaktivních odpadů a též jako různé typy smaltů.

Fosfátová a borofosfátová skla jsou na KOAnCH studována od r. 1997 a toto studium našlo v uplynulých letech podporu jak z prostředků Grantové agentury ČR, tak Grantové agentury AV ČR. V předchozích letech byla studována fosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem wolframovým. Ukázalo se, že oxid wolframový zvyšuje chemickou odolnost fosfátových skel tím, že se zabudovává do strukturní sítě skel vytvářením vazeb W-O-P. Tato bakalářská práce je věnována studiu skel ternárního systému $K_2O-P_2O_5-WO_3$. Jejím cílem bylo připravit vybraná skla tohoto ternárního systému a vyšetřit vztahy mezi složením skel a jejich strukturou studovanou s pomocí Ramanovy spektroskopie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Skelné materiály

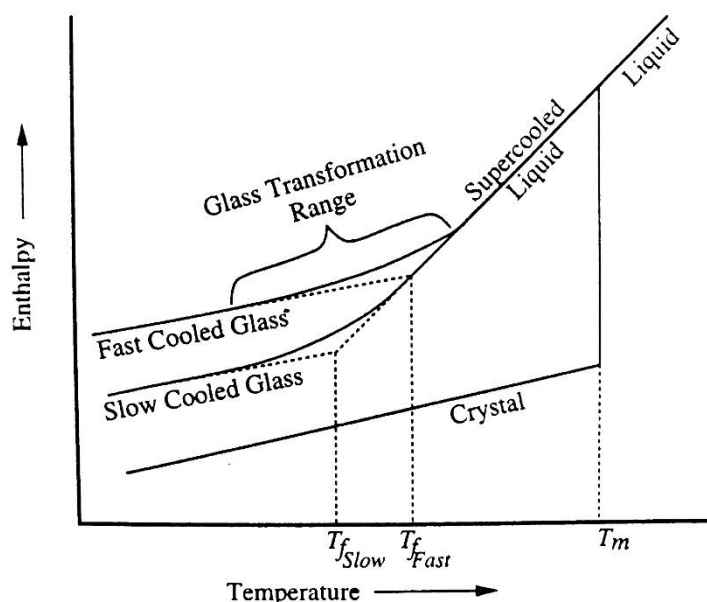
Definice specifického charakteru skla není do dnes zcela jasná, můžeme ji tudíž interpretovat několika způsoby. Z historického hlediska je sklo amorfnní materiál na bázi oxidu křemičitého, jehož tavenina rychlým chlazením přešla do pevného stavu s nepravidelnou strukturou.

Dnes jsou vyráběna skla i z jiných materiálů, než je křemenný písek. Existují skla na bázi sklotvorných oxidů jako je P_2O_5 , B_2O_3 , dále chalkogenidová skla, halogenidová skla, organická i kovová skla. Fosfátová, borátová a silikátová skla mají ovšem poměrně rozdílné chemické vlastnosti, které jsou odvozeny z chemických vlastností samotných oxidů fosforečného a křemičitého. Čistý P_2O_5 je extrémně nestabilní na vlhkém vzduchu a přidávkem modifikujících oxidů se značně zlepšuje chemická stabilita fosfátových skel. Naopak čistý SiO_2 je velmi stabilní, čemuž nasvědčuje vysoký bod tání, zanesení dalších oxidů do struktury SiO_2 vede ke snížení jeho bodu tání a snadnější zpracovatelnosti silikátových skel. [1] Existují také látky, které samy v čistém stavu skla nevytvářejí, ale v kombinaci s dalšími složkami se již sklo může tvořit. Tyto látky jsou nazývány intermediární složky a řadíme mezi ně například oxidy Al, Ti, Zn, Mo, W, aj. Dále se do skel přidávají tzv. modifikující složky jako jsou Na_2O , K_2O , CaO a další, které upravují některé vlastnosti a strukturu skel. Modifikující přísady, podle koncentrace a druhu, sklony ke krystalizaci potlačují, nebo ji naopak zvyšují. Pokud přidávkem modifikujících přísad dojde ke značné depolymerizaci strukturní sítě, látka ztrácí schopnost tvorby skla a začne tvořit pro ni energeticky výhodnější krystalickou strukturu.

Ani způsob výroby není pro všechna skla stejný. Dříve byla skla vyráběna chlazením z taveniny. V dnešní době máme k dispozici i jiné metody pro přípravu skel, jako je napařování a naprašování na substrát, metoda *sol-gel* nebo neutronové ozařování krystalické látky [2].

Společným znakem skel je, že na rozdíl od ostatních amorfnních látek je z makroskopického hlediska homogenním a izotropním materiálem, který postrádá uspořádání na dlouhou vzdálenost. Tvoří se pouze uspořádání na krátkou vzdálenost, které je způsobeno rychlým zchladnutím taveniny. Velmi zjednodušeně by se dalo říci, že pokud zchladíme jakoukoli látku dostatečně rychle a neponecháme jí čas na vytvoření krystalické struktury, získáme za daných podmínek skelný materiál. Při zchladnutí taveniny pod bod tání látky (na obr. 1 označen jako T_m) nedochází u sklotvorných látek k přeměně na krystalickou látku

a tvorbě periodického atomového uspořádání, což vede k výraznému poklesu entalpie nebo objemu, ale vznikne podchlazená kapalina. Postupným chladnutím dochází k zvyšování viskozity a mírnému poklesu entalpie, jak se atomy přeskupují. Nedojde však k takovému uspořádání jako je u krystalických látek, uspořádání nastává pouze na krátkou vzdálenost. Chlazením dojde k takovému vzrůstu viskozity a snížení energie, že se atomy dále již nemohou přeskupovat. Entalpie se začne odchylovat do rovnovážné křivky postupně klesajícího sklonu chladnutí, dokud není určována tepelnou kapacitou ztuhlé taveniny. Viskozita je nyní tak vysoká, že se struktura taveniny zafixuje a dále se již nevyskytuje žádná závislost struktury na teplotě. Teplotní oblast ležící mezi mezemi, kde entalpie odpovídá podchlazené tavenině a ztuhlé pevné látce se nazývá oblast skelné transformace [2].



Obr. 1 Závislost změny entalpie skla na teplotě [2].

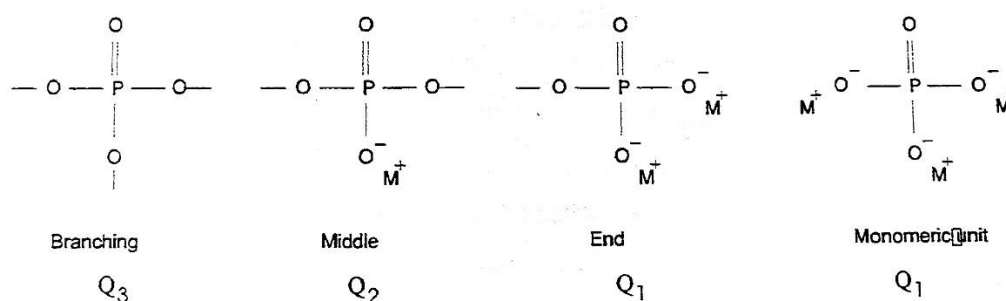
2.2 Fosfátová skla

2.2.1 Struktura fosfátových skel

Oxid fosforečný patří mezi nejpoužívanější sklotvorné oxidy stejně jako oxid křemičitý. Fosfátová skla se však od těch křemičitých značně liší svými chemickými vlastnostmi. Rozdíly jsou odvozeny od chemických vlastností samotných oxidů. SiO_2 je za běžných podmínek ve své čisté formě chemicky i termicky stálý, P_2O_5 je naopak extrémně hygroskopický. Chemické i termické vlastnosti P_2O_5 jsou zlepšeny přidávkem většiny kovových oxidů, zatímco přidávkem modifikujících oxidů do struktury SiO_2 vede ke vzniku méně odolného skla.

Základem pro odlišné vlastnosti fosfátových a silikátových skel je elektronová konfigurace fosforu a křemíku. Fosfor má o jeden valenční elektron více než křemík a tento elektron, delokalizovaný na vazbách P-O, má za následek jejich zkrácení. Při znázorňování struktury fosfátových skel se zkrácení vazeb v tetraedrech PO₄ často vyjadřuje jako jedna delokalizovaná π vazba (P=O). Ve vazbách Si-O u tetraedrů SiO₄ vzhledem k menšímu počtu valenčních elektronů žádné dvojně vazby (zkrácení vazeb) pozorovány nebyly.

Van Wazer [3] navrhl znázornění strukturních jednotek fosfátových skel podle počtu vazebných atomů kyslíků v tetraedru. Mřížka fosfátových skel může být tedy tvořena čtyřmi základními typy. Na obr. 2 jsou znázorněny rozvětvené strukturní celky (obvykle jsou označovány jako Q³), střední celky (Q²), koncové celky (Q¹) a orthoskupiny (Q⁰).



Obr. 2 Fosfátové skupiny a jejich příslušné Q-symboly [4].

V těchto jednotkách jsou tři odlišné typy kyslíku: můstkový kyslík (vazba P-O-P), nemůstkový kyslík (P-O-) a kyslík s dvojnou vazbou (P=O). Podle počtu můstkových atomů kyslíku jsou tyto celky označovány Qⁿ, kde n je počet můstkových atomů kyslíku. Strukturní celek Q³ má tři můstkové atomy kyslíku a jeho přítomnost ve sklech vede k maximálně zesíťované struktuře, Q² je strukturní celek v nerozvětveném řetězci (dva můstkové atomy kyslíku), Q¹ je koncový strukturní celek (jeden můstkový atom kyslíku) a Q⁰ je orthofosfátový anion bez můstkových atomů.

S rostoucím množstvím přidávaných modifikujících oxidů do fosfátových skel se zpravidla strukturní celky mění v pořadí Q³→Q²→Q¹→Q⁰. Jestliže je tedy např. přidáván jednomocný oxid M₂O k oxidu fosforečnému P₂O₅ ve sklech typu xM₂O-(1-x)P₂O₅, mění se strukturní celky z typu Q³ postupně na typ Q², pak na Q¹ a nakonec až na Q⁰. Samotný skelný oxid fosforečný obsahuje pouze strukturní celky typu Q³.

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

- a) Ultrafosfáty mající $x = 0-0,5$ (obsah P_2O_5 je tedy 50-100 %), které obsahují statisticky zastoupené strukturní celky Q^3 a Q^2 ,
- b) Metafosfáty ($x = 0,5$) jenž obsahují strukturní celky pouze typu Q^2 ,
- c) Polyfosfáty ($x > 0,5$) které obsahují strukturní celky Q^2 a Q^1 ,
- d) Ortofosfáty ($x = 0,75$) s poměrem $M_2O/P_2O_5 = 1/3$, které obsahují strukturní celky Q^0 .

Studie fosfátových skel se většinou zabývají nejen jejich vlastnostmi, ale též jejich strukturou a hledáním relací mezi složením skla, jeho strukturou a vlastnostmi. Přehledný článek o struktuře fosfátových skel byl publikován v roce 1991 S.W. Martinem [5] a na něj o deset let později navázal rozsáhlým článkem o struktuře jednoduchých fosfátových skel R.K. Brow [6]. V posledních dvaceti letech se též rozrostly experimentální metodiky studia struktury skel o nové metody jako jsou nukleární magnetická rezonance nebo rozptyl neutronů na amorfních látkách. Tyto metody umožňují získat nové informace jak o uspořádání krátkého dosahu ve sklech (short-range order), tedy nejbližšího koordinačního okolí jednotlivých atomů, tak též o uspořádání středního dosahu ve sklech (medium-range order), které umožňují zjistit, jak jsou navzájem elementární strukturní celky propojeny. Pochopitelně jednodušší je řešení struktury v případech dvousložkových systémů, tedy binárních fosfátových sklech, kde je oxid fosforečný kombinován jen s jedním oxidem, jako jsou oxidy jednomocných nebo dvojmocných kovů. Složitější situace je pak u skel ternárních [7].

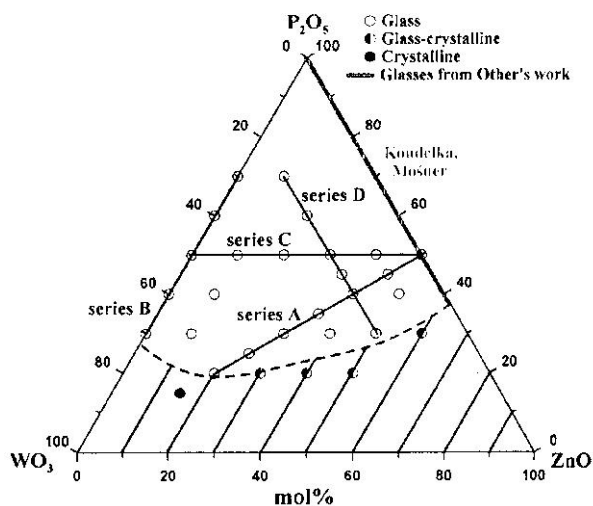
2.2.2 Fosfátová skla s oxidem wolframovým

Oxid wolframový WO_3 patří mezi oxidy přechodných kovů. Komerční oxid wolframový je zbarven zeleně, má poměrně vysoký bod tání $1473\text{ }^\circ\text{C}$ a jeho struktura je vytvářena oktaedry WO_6 [8]. I když sám oxid wolframový není schopen skla tvořit, je schopen vytvářet skla s oxidy sklotvornými, jako je například oxid fosforečný. Tato skla s oxidem wolframovým vykazují elektrochromní vlastnosti se zajímavými aplikačními možnostmi [9]. Ve sklech dotovaných oxidem wolframovým se atomy wolframu nacházejí převážně ve svém maximálním oxidačním stavu jako W^{6+} , ale často též ve formě iontů W^{5+} [10]. Tendence ke tvorbě nižemocného oxidačního stavu závisí ovšem i na optické basicitě skel.

Již v roce 1949 Rothermel aj. [11] studovali tvorbu a vlastnosti skel v systému $PbO-WO_3-P_2O_5$. Cílem jejich práce bylo navrhnout vhodné složení skel pro absorpci rentgenového záření

nebo γ -záření. Pro tyto účely jsou právě vhodná skla obsahující atomy kovů s vysokým atomovým číslem, což oxid olovnatý i oxid wolframový splňují a oxid fosforečný zde plní funkci sklotvorného oxidu.

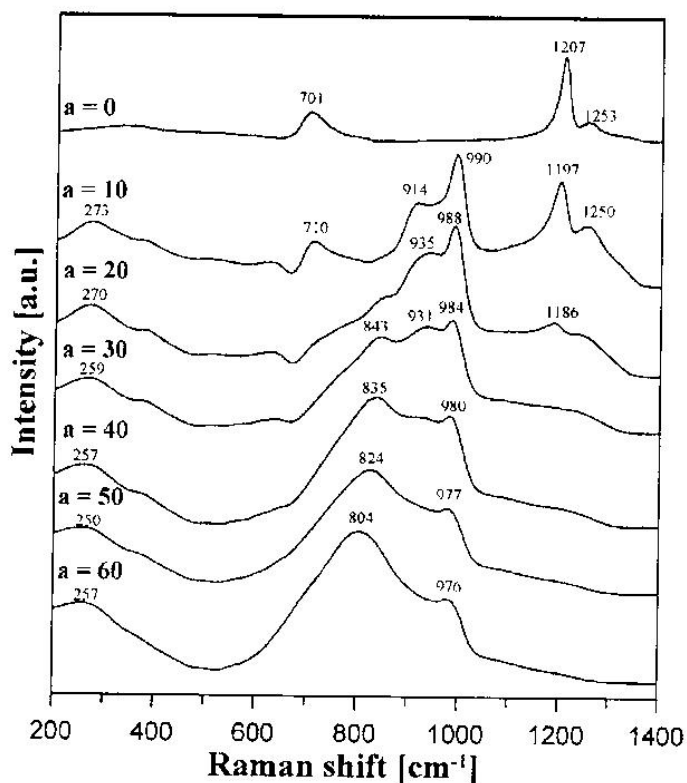
V posledních letech byla studována fosfátová skla s oxidem wolframovým i v dalších ternárních systémech, jako jsou systémy s obsahem sklotvornosti v jiných ternárních systémech, jako jsou ZnO-WO₃-P₂O₅ [12] PbO-WO₃-P₂O₅ [13], BaO-WO₃-P₂O₅ [14].



Obr. 3 Ternární diagram systému ZnO-WO₃-P₂O₅ s vyznačenou oblastí sklotvornosti a složením kompozičních řad studovaných skel [12].

Na obr. 3 je ukázán ternární diagram systému ZnO-WO₃-P₂O₅, ve kterém byly připraveny a studovány čtyři kompoziční řady skel [12]. Skla byla studována v kompozičních řadách (100-a)[0.5ZnO-0.5P₂O₅]-aWO₃, bWO₃-(100-b)P₂O₅, (50-c)ZnO-cWO₃-50P₂O₅ a dZnO-20WO₃-(80-d)P₂O₅. V kompoziční řadě (100-a)[0.5ZnO-0.5P₂O₅]-aWO₃ se podařilo připravit skla s obsahem až 60 mol.% WO₃. Jejich Ramanova spektra jsou uvedena na obr. 4.

Teplota skelné transformace T_g v těchto sklech se zvyšovala s rostoucím obsahem WO₃ v teplotním intervalu 460-622 °C. Ramanova spektra odhalila tvorbu izolovaných oktaedrických strukturních celků ve sklech s nízkým obsahem WO₃ a vysokým obsahem P₂O₅. Tvorba wolframátových klastrů a vazeb W-O-W pak byla pozorována u skel s vysokým obsahem WO₃.

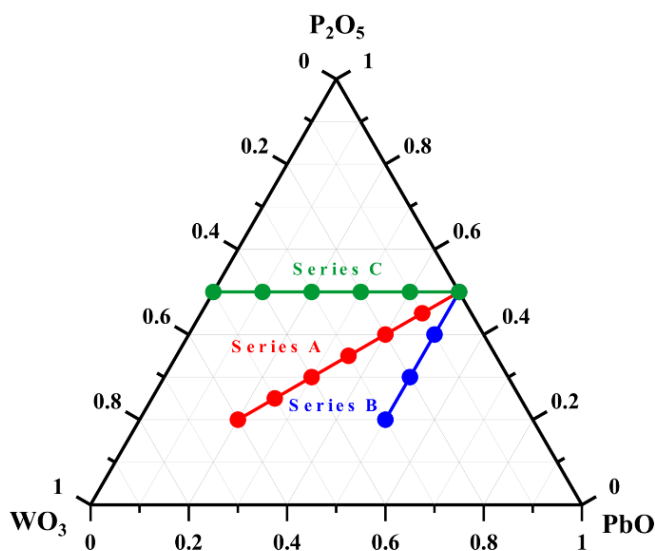


Obr. 4 Ramanova spektra skel kompoziční řady $(100-a)[0.5\text{ZnO}-0.5\text{P}_2\text{O}_5]-a\text{WO}_3$ [12].

Ramanovo spektrum metafosfátu zinečnatého ($x = 0$) je charakterizováno třemi vibračními pásy (obr. 4). Dominantním pásem 1207 cm^{-1} , který odpovídá symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku (O-P-O) v jednotkách Q^2 [15], slabým pásem 1253 cm^{-1} , přiřazeným asymetrické valenční vibraci stejných atomů kyslíku [15] a pásem se střední intenzitou 701 cm^{-1} , odpovídající symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbě P-O-P mezi dvěma Q^2 celky.

Už s přidavkem 10 mol% WO_3 dominují spektru nové Ramanovy pásy 990 a 914 cm^{-1} , odpovídající vibracím vazeb W-O ve skle [12]. S dalšími přidavky WO_3 se pak ve spektrech objevují další nové pásy související s vibracemi wolframátových celků v rozmezí vlnočtů $600-900\text{ cm}^{-1}$, kde je ve spektru skla $a = 30$ dominantním pás 843 cm^{-1} . Tento pás se s dalšími přidavky WO_3 stává dominantním a jeho maximum se posouvá k nižším hodnotám vlnočtů až k 804 cm^{-1} ve spektru skla $a = 60$ mol% WO_3 . Široký pás $804-843\text{ cm}^{-1}$ je připisován vibracím vazeb W-O-W, které vznikají propojením oktaedrických wolframátových celků do klastrů [12]. Charakteristické pásy fosfátových jednotek ztrácejí s rostoucím obsahem WO_3 intenzitu díky vyšší efektivitě Ramanova rozptylu wolframátových celků v porovnání s celky fosfátovými.

Na obr. 5 je ukázán ternární diagram systému $\text{PbO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, ve kterém byly připraveny a studovány tři kompoziční řady skel $(100-x)[50\text{PbO-}50\text{P}_2\text{O}_5]\text{-}x\text{WO}_3$ s obsahem 0-60 mol.% WO_3 , (řada A), $50\text{PbO-(}50-x\text{)P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{WO}_3$ s obsahem 0-20 mol. % WO_3 (řada B) a $(100-x)\text{PbO-}50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{WO}_3$ (řada C) s obsahem 0-50 mol.% WO_3 [13].



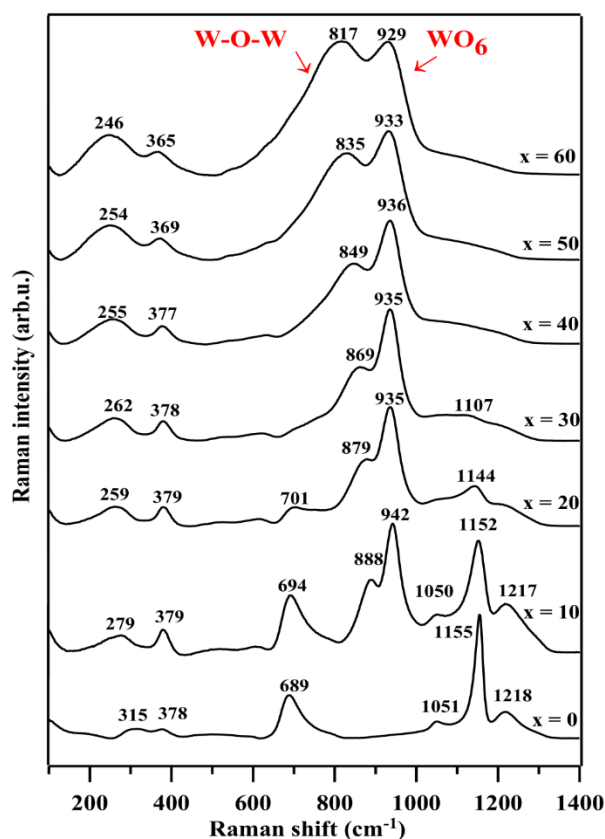
Obr. 5 Ternární diagram systému $\text{PbO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ s vyznačenými třemi řadami studovaných skel [13].

V kompoziční řadě (A) $(100-x)[50\text{PbO-}50\text{P}_2\text{O}_5]\text{-}x\text{WO}_3$ bylo možné připravit skla s obsahem 0-60 mol.% WO_3 , stejně jako u ternárního systému se ZnO . V kompoziční řadě (B) $50\text{PbO-(}50-x\text{)P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{WO}_3$, byla sklotvornost větší než u systému se ZnO , kde byla připravena skla s obsahem 0-20 mol.% WO_3 , zatímco u systému s PbO se podařilo připravit skla s obsahem 0-30 mol.% WO_3 .

Ramanova spektra skel kompoziční řady (A) $(100-x)[50\text{PbO-}50\text{P}_2\text{O}_5]\text{-}x\text{WO}_3$ jsou ukázána na obr. 6. Ramanovo spektrum metafosfátu olovnatého ($x = 0$) je charakterizováno třemi vibračními pásy. Dominantním pásem 1155 cm^{-1} , který odpovídá symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku (O-P-O) v metafosfátových jednotkách Q^2 [15], slabým pásem 1218 cm^{-1} , přiřazeným asymetrické valenční vibraci stejných atomů kyslíku [15] a pásem se střední intenzitou 689 cm^{-1} , odpovídajícím symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbě P-O-P mezi dvěma Q^2 celky.

U vzorku skla s $x = 10$ mol.% WO_3 se v Ramanových spektrech objevují dva intenzivní vibrační pásy 888 a 942 cm^{-1} připisované vibracím vazeb W-O a W-O⁻ [16]. S dalšími přídávky WO_3 se tyto vibrační pásy rozšiřují a posouvají do oblasti nižších vlnočtů

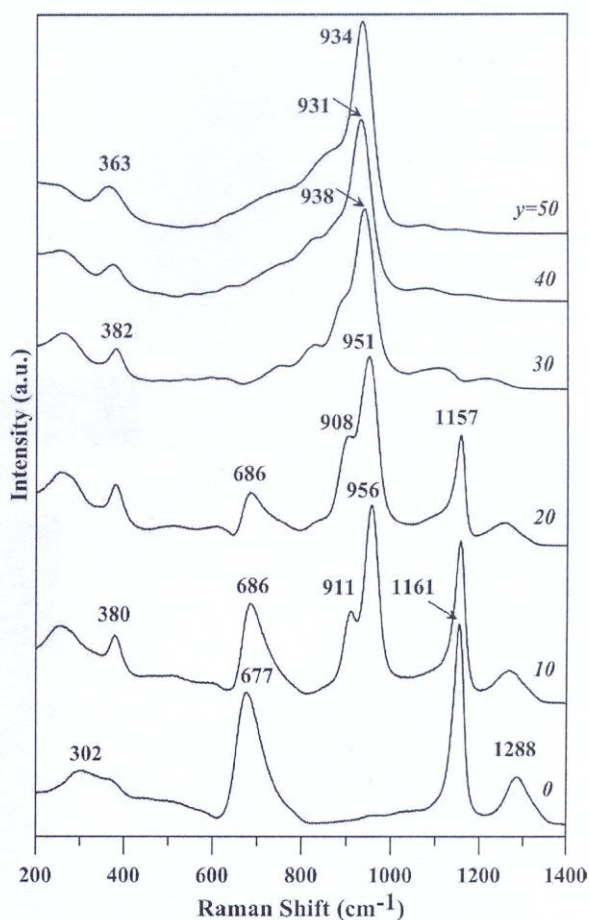
až na 817 a 929 cm^{-1} , přičemž intenzita prvního z nich roste s růstem obsahu WO_3 výrazněji, takže u skla s $x = 60 \text{ mol.}\% \text{ WO}_3$ je pásem dominantním. Lze předpokládat, že v této kompoziční řadě vytváří wolfram oktaedry WO_6 , které mají tendenci tvořit vazby W-O-W. Intenzita pásu 929-942 cm^{-1} , připisovaného vibracím koncových vazeb W-O⁻ v oktaedrech WO_6 , klesá ve srovnání s intenzitou pásu 817-850 cm^{-1} , což lze vysvětlit nárůstem počtu vazeb W-O-W propojujících oktaedry WO_6 .



Obr. 6 Ramanova spektra skel kompoziční řady skel $(100-x)[50\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ [13].

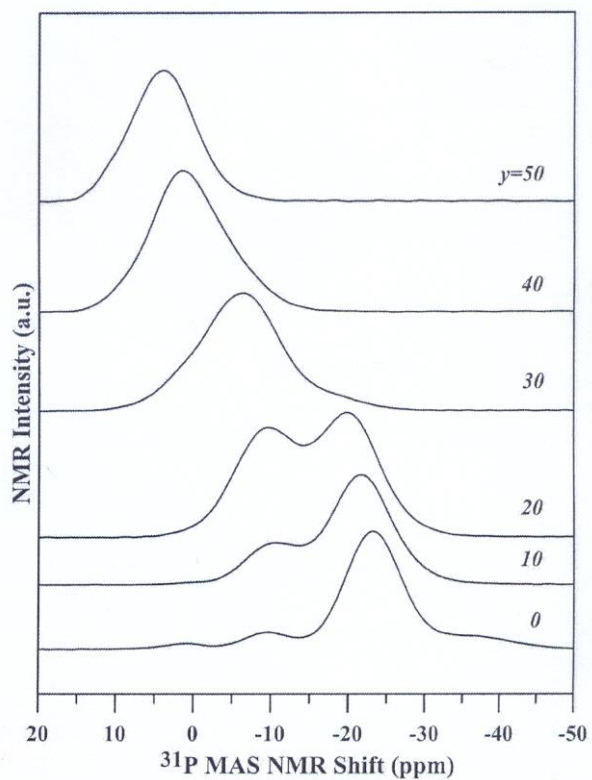
Z hlediska studované řady skel $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ je zajímavá práce [17], ve které byla studována obdobná kompoziční řada s oxidem sodným. Ke studiu struktury těchto skel byla využita jak Ramanova spektroskopie, tak nukleární magnetická rezonance jader ^{31}P . Ramanova spektra skel $40\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou ukázána na obr. 7. Ramanovo spektrum výchozího skla $40\text{Na}_2\text{O}-60\text{P}_2\text{O}_5$ je charakterizováno třemi vibračními pásy. Dominantním pásem 1161 cm^{-1} , který odpovídá symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku (O-P-O) v metafosfátových celcích Q^2 [15]; intenzivním pásem 677 cm^{-1} , odpovídajícím symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbě P-O-P mezi dvěma Q^2 celky a pásem 1288 cm^{-1} , který byl přiřazen vibracím koncových vazeb P=O ve strukturních celcích Q^3 [12]. Jak bylo pozorováno v práci [12], i u těchto skel charakteristické pásy fosfátových

jednotek ztrácejí s rostoucím obsahem WO_3 intenzitu díky vyšší efektivitě Ramanova rozptylu wolframátových celků v porovnání s celky fosfátovými. U vzorku skla s $x = 10 \text{ mol.}\% \text{WO}_3$ se v Ramanových spektrech objevují dva intenzivní vibrační pásy 888 a 942 cm^{-1} připisované vibračním vazeb W-O a W-O^- [11]. S růstem obsahu WO_3 se maximum dominantního pásu posouvá z 956 cm^{-1} až na 931 cm^{-1} u skla s $x = 40$. Tento posun je v práci [17] připisován možné změně koordinace wolframu z WO_6 na WO_4 . Absence širokého pásu v oblasti nižších frekvencí, který je patrný na obr. 7 v oblasti $817\text{-}835 \text{ cm}^{-1}$, ukazuje na skutečnost, že i přes vysoký obsah WO_3 nedochází v této řadě skel ke tvorbě wolframátových klastrů.

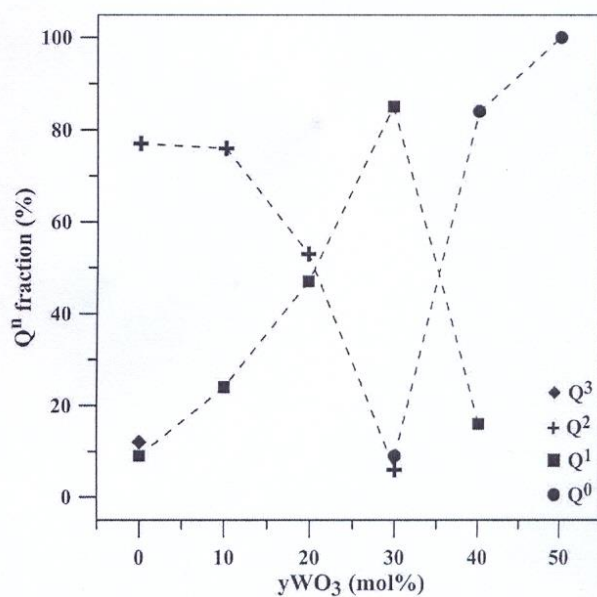


Obr. 7 Ramanova spektra skel kompoziční řady skel $40\text{Na}_2\text{O-xWO}_3\text{-(60-x)P}_2\text{O}_5$ [17].

Fitováním těchto spekter autoři práce [17] získali relativní zastoupení jednotlivých fosfátových strukturních celků ve sklech, které je graficky znázorněno na obr. 9. V levé části obr. 9 je možné vidět, že v oblasti $10\text{--}30 \text{ mol.}\% \text{WO}_3$ dochází k prudkému poklesu počtu strukturních celků typu Q^2 a nárůstu počtu strukturních celků Q^3 , vyvolané vestavováním wolframátových strukturních celků do strukturní sítě a nahrazováním vazeb P-O-P vazbami P-O-W . V oblasti s obsahem $30\text{--}40 \text{ mol}\% \text{WO}_3$ jsou dominantní celky typu Q^1 nahrazovány celky Q^0 představující izolované skupiny PO_4 .



Obr. 8 MAS NMR spektra skel kompoziční řady skel $40\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [17].

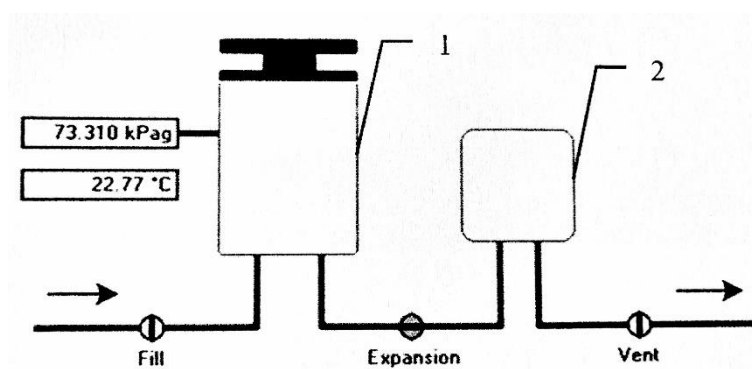


Obr. 9 Zastoupení jednotlivých fosfátových strukturních celků ve strukturní síti skel kompoziční řady $40\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [17].

2.3 Metody použité k analýze skel

2.3.1 Plynová pyknometrie

Stanovení měrné hmotnosti plynovým pyknometrem je založeno na předpokladu, že objem vytlačený materiálem je roven objemu tohoto materiálu. Vytlačený objem je na rozdíl od kapalinové pyknometrie měřen nepřímo a je dopočítáván pomocí stavové rovnice ideálního plynu. Ze známé hmotnosti a zjištěné hodnoty objemu vzorku program vypočítá hodnotu měrné hmotnosti. Měrným plynem je nejčastěji helium, jelikož není adsorbováno na povrch většiny materiálů a jeho chování je blízké chování ideálního plynu. Výhodou této metody je, že lze měřit práškové, porézní a nepravidelné vzorky pevných látek [18].



Obr. 10 Schematické znázornění plynového pyknometru: (1) nádoba se vzorkem, (2) referenční nádoba.

Princip metody spočívá v měření tlaku ve dvou nádobách o známém objemu. Schematické znázornění je na obr. 10. Do jedné nádoby je vkládán zvážený vzorek a druhá je referenční. Obě nádoby jsou propojeny ventilem. První je evakuována nádoba se vzorkem a následně je desetkrát propláchnuta inertním plynem, zde heliem. Poté je nádoba se vzorkem naplněna heliem a je proměřen tlak. Po ustálení tlaku je otevřen ventil do referenční nádoby, kam plyn uniká, dokud se nevyrovnají tlaky v obou nádobách. Po vyrovnání tlaků je ihned změřen tlak v referenční nádobě, ten je menší, než naměřený tlak v nádobě se vzorkem. Objem vzorku V_s se vypočítá podle vztahu (1), což je upravená stavová rovnice pro ideální plyn.

$$V_s = V + \frac{V_R}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (1)$$

Ve vztahu (1) je V objem prázdné uzavřené nádoby, do které je vkládán vzorek, V_R je objem zkalibrované referenční nádoby, P_1 je tlak v natlakované uzavřené nádobě se vzorkem a P_2 je tlak za vyrovnaného tlaku po otevření ventilu a přístupu plynu do referenční nádoby [19].

2.3.2 Diferenční termická analýza

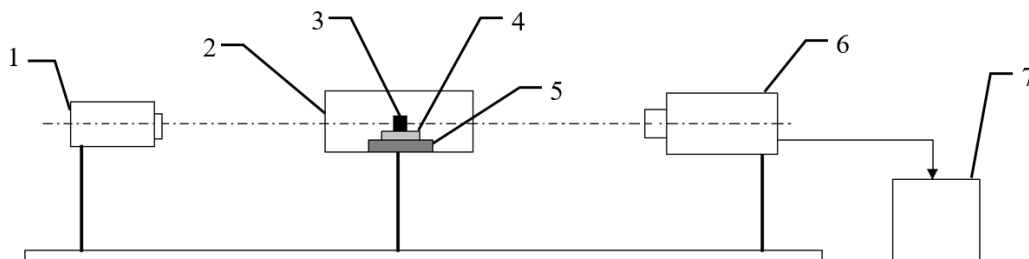
Diferenční termická analýza (DTA), je metoda založená na sledování rozdílů mezi vzorkem a standardní látkou, např. Al_2O_3 , které jsou ohřívány stejnou rychlostí za stejných podmínek. Sleduje se uvolněná, nebo pohlcená energie vzorku vůči standartu. Ke změně energie dochází vlivem fyzikálních změn nebo chemických reakcí probíhajících ve zkoumané látce. Metoda DTA indikuje zejména pochody spojené se změnou entalpie, ΔH , jako jsou: tání, vypařování, sublimace, přeměny modifikací (fyzikální přechody I. řádu), rozklady, dehydratace a oxidace (chemické pochody). Změny entalpie se na DTA křivce projeví jako exotermní nebo endotermní píky. Je domluveno, že exotermní píky jsou orientovány směrem vzhůru, endotermní píky směřují dolů a teplota vzrůstá zleva doprava. Tvar DTA křivky je ovlivňován celou řadou faktorů, ty jsou rozděleny do tří skupin. V první skupině jsou změny plynoucí z koncepce zařízení (umístění teplotního čidla, druh kelímku), druhá skupina zahrnuje vliv experimentálních podmínek (rychlost ohřevu, typ atmosféry v pracovní komůrce a rychlost jejího proudění či výměny) a do třetí skupiny patří chemické a fyzikální vlastnosti vzorku (velikost a geometrie částic, stlačení vzorku, hmotnost vzorku, ředění vzorku s inertním materiálem) [20].

2.3.3 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie neboli vysoko-teplotní optická mikroskopie je termooptickou metodou využívající analýzu „*in-situ*“ (tj. bez působení vnějších sil – na rozdíl od TD, TMA nebo DMA) v mnoha materiálech za vysokých teplot. Využívá se především k analýze skel, strusek, popelů, keramik, glazur, jílu nebo živců. Můžeme se však setkat i s jiným využitím žárové mikroskopie jako je tzv. optická dilatometrie, a to pro zkoumání kinetiky slinování slisovaných prášků. Pomocí této metody můžeme získat charakteristické teploty na základě pozorování změn tvaru a plochy průřezu zahřívaného vzorku. K těmto teplotám náleží teplota slinutí, měknutí, tání, tečení nebo lze určit i koeficient teplotní roztažnosti.

Přístroj je tvořen ze třech základních jednotek upevněných na optické lavici dlouhé přibližně 1,5 m (obr. 11). První z nich je světelný zdroj (halogenová lampa), který osvětluje vzorek z jedné strany, elektrická pec s vodním chlazením a držákem vzorku a v neposlední řadě snímací jednotka, která umožňuje zachycení obrazu z opačné strany vzorku, než která je osvětlena, a to ve formě fotografií nebo videa. Jak již bylo zmíněno, používají se především práškové vzorky, které se lisují pomocí ručních lisů do tvaru válce (o velikosti přibližně 3 mm

na výšku i v průměru) nebo krychle (cca 27 mm³) a umisťují se na nosič vzorku, což je obvykle destička z žáruvzdorného materiálu jako je korund, platina nebo grafit [21].



Obr. 11 Schematické zobrazení žárového mikroskopu: (1) halogenová lampa, (2) pec, (3) vzorek, (4) podložka, (5) držák vzorku, (6) kamera, (7) počítač [21].

2.3.4 Dilatometrie

Dilatometrie je analýza založená na sledování rozměrových změn vzorku, jeho dilataci, při zahřívání a při nastaveném zatížení. Přívodem tepelné energie se zvětšují vibrace strukturálních částic tuhé látky kolem rovnovážných poloh, a to způsobuje zvětšení objemu vzorku. Fázové změny v látce, jako je teplota skelné transformace, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d , aj., jsou pozorovány s dodáním dostatečného množství tepla. Při vysoké teplotě, kdy je tepelná energie vyšší než vazebná energie mezi částicemi, dojde k uvolnění vazeb a tuhá látka roztaje. Čím jsou vazby pevnější, tím méně dochází ke změně objemu. Míra změny objemu je charakterizována teplotním koeficientem α . Střední koeficient teplotní délkové roztažnosti α_{T_1, T_2} , který udává poměrnou změnu délky $\Delta L/L_0$ testovaného vzorku při změně teploty o $\Delta T = T_1 - T_2$ se vypočítá podle vztahu (2) [18].

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{\Delta T} \quad (2)$$

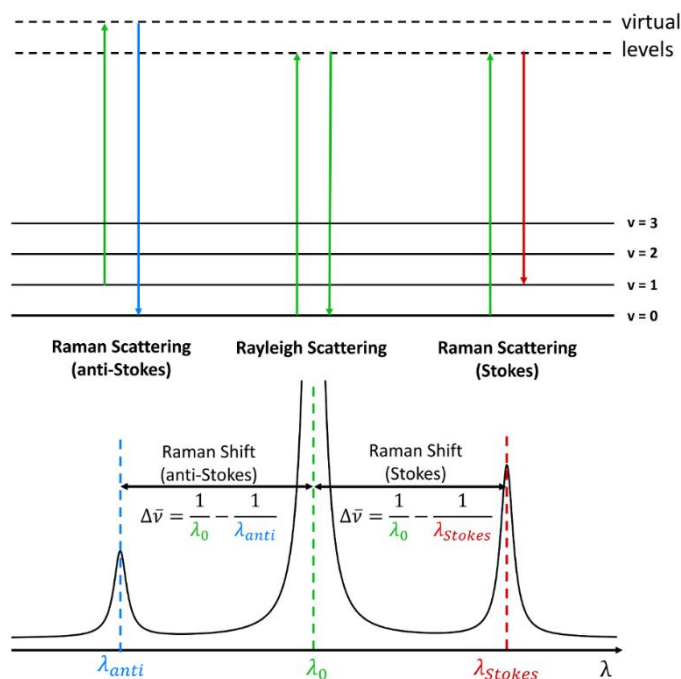
2.3.5 Ramanova spektroskopie

Podstatou Ramanovy spektroskopie je měření rozptylu monochromatického záření, které není studovaným vzorkem absorbováno.

Většina záření vzorkem projde, malá část je molekulami vzorku elasticky rozptýlena a zachovává si svou původní vlnovou délku, tento jev se nazývá Rayleighův rozptyl.

Jen malá část z rozptýleného záření je rozptýlena neelasticky, to znamená, že je vlnová délka (nm) rozptýleného záření odlišná od vlnové délky záření zdroje. Tento jev je znám jako Ramanův rozptyl. Fotony při nepružné srážce s elektrony atomů, které v rámci molekuly vykonávají vibrační pohyb, změní svoji energii, a proto se měřené spektrum skládá z čar o vlnočtech (cm^{-1}) nižších („Stokes“) a vyšších („Anti-Stokes“) než je vlnočtet původního excitujícího záření. Při srážce fotonu s elektronem na nižším vibračním stavu může dojít jeho excitaci do vyššího vibračního stavu, na což je spotřebována část energie dopadajícího fotonu. Tím dochází ke snížení energie fotonu a snížení jeho vlnočtu. Při srážce fotonu s elektronem již vybuzeným do vyššího vibračního stavu může též dojít k deexcitaci tohoto elektronu do vibračního stavu nižšího, což způsobí zvýšení energie fotonu.

Vzhledem k tomu, že je přítomnost elektronů ve vyšším vibračním stavu daleko méně pravděpodobná, je zřejmé, že anti-Stokesovy linie budou méně intenzivní než linie Stokesovy, které z tohoto důvodu tedy bývají využívány při analýze vzorků. Protože je na změnu vibračních stavů různých strukturních celků potřeba rozdílná energie, vznikají charakteristická spektra pro konkrétní chemické látky [18].



Obr. 12 Energový diagram Rayleighova a Ramanova rozptylu [22].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava vzorků

3.1.1 Použité chemikálie

K_2CO_3 – čistota 99 % (Sigma-Aldrich)

WO_3 – čistota 99,9 % (Fluka)

H_3PO_4 – čistota p.a., 85 hm.%, hustota $\rho = 1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Penta)

3.1.2 Příprava vzorku skel

Vzorky skel studovaného systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$ byly připravovány v množství 30 g z uhličitanu draselného, oxidu wolframového a 85% kyseliny fosforečné v platinových kelímcích. Do kelímku bylo odměřeno vypočtené množství 85% kyseliny fosforečné. Poté byly do kelímku po malých množstvích a za neustálého míchání přidávány předem navážené a promísené sypké komponenty, oxid wolframový a uhličitan draselný. Vzniklá směs byla kalcinována v kelímkové peci. Kalcinace probíhala v teplotním rozsahu 25-600 °C a při maximální teplotě bylo setrváno po dobu dvou hodin. Po ukončení kalcinace byl platinový kelímek vložen do tavicí pece, kde byla postupně zvyšována teplota až na hodnotu 800-950 °C v závislosti na daném složení skla. Tavenina byla ponechána na maximální teplotě po dobu 10 min. Před chlazením byla tavenina homogenizována promícháním obsahu kelímku a kelímek byl poté zpětně umístěn do tavicí pece. Po opětovném dosažení maximální teploty byla následně tavenina vylita do grafitové formy předehřáté na 300-450 °C, v závislosti na předpokládané hodnotě T_g . Po vychladnutí byly objemové vzorky skla přechovávány v plastovém zipovém sáčku umístěném v exikátoru se silikagelovou náplní pro omezení interakce vzorku se vzdušnou vlhkostí.



Obr. 13 Odlévání fosfátových skel do grafitových forem.

3.2 Charakterizace skel

3.2.1 Měrná hmotnost a molární objem

Pro stanovení měrné hmotnosti ρ skelných vzorků byl použit heliový pyknometr AccuPyc II 1340 od firmy Micromeritics s válcovou nádobkou o objemu 10 ml. Po vložení skelného vzorku do nádoby, byla změřena jeho hmotnost na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Pro přesné měření bylo třeba minimálně 10 g skla. Po vložení do pyknometru zařízení komůrku se vzorkem 10× proplachuje heliem pro odstranění adsorbovaných nečistot a vzdušné vlhkosti. Poté provádí 10× měření hustoty a z naměřených dat vypočítá střední hodnotu měrné hmotnosti a směrodatnou odchylku.

Ze znalosti střední molární hmotnosti \bar{M} připravených skel a stanovené měrné hmotnosti ρ byl pomocí vztahu (3) určen molární objem skel.

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

K určení střední molární hmotnosti bylo využito vztahu (4),

$$\bar{M} = a \cdot M(K_2O) + b \cdot M(WO_3) + c \cdot M(P_2O_5) \quad (4)$$

kde, a , b , c jsou molární zlomky jednotlivých složek skla, pro které platí $a + b + c = 1$, M je molární hmotnost příslušného oxidu.

3.2.2 Chemická odolnost

Důležitým parametrem skla je jeho chemická odolnost. Jedním z hlavních kritérií chemické odolnosti skel je jejich rozpustnost ve vodě. Měření rozpustnosti skel bylo prováděno v Erlenmayerových baňkách ve 100 ml destilované vody na krychličkách o hraně přibližně 5 mm. Před analýzou byly digitálním posuvným měřítkem zjištěny rozměry vzorků a na analytických vahách jejich hmotnost. Vzorky byly následně protřepávány na třepačce ve vodě po dobu 1 hodiny. Poté byly vzorky opláchnuty etanolem a opět zváženy na analytických vahách. Z naměřených dat byla vypočítána rychlost rozpouštění vzorků podle vztahu (5),

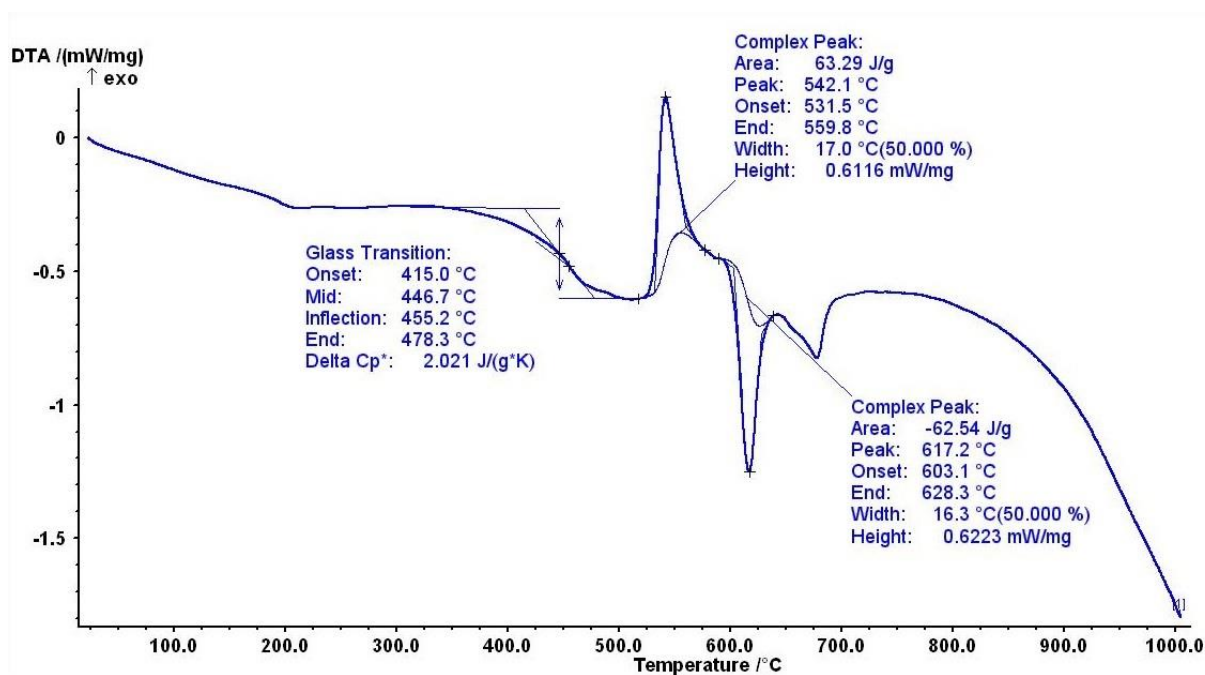
$$DR = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot t} \quad (5)$$

kde m_1 je původní hmotnost vzorku [g], m_2 je hmotnost vzorku po rozpuštění [g], A je výchozí povrch vzorku [cm²], t je doba rozpouštění [min] a DR je rychlost rozpouštění.

3.3 Termická analýza

3.3.1 Diferenční termická analýza

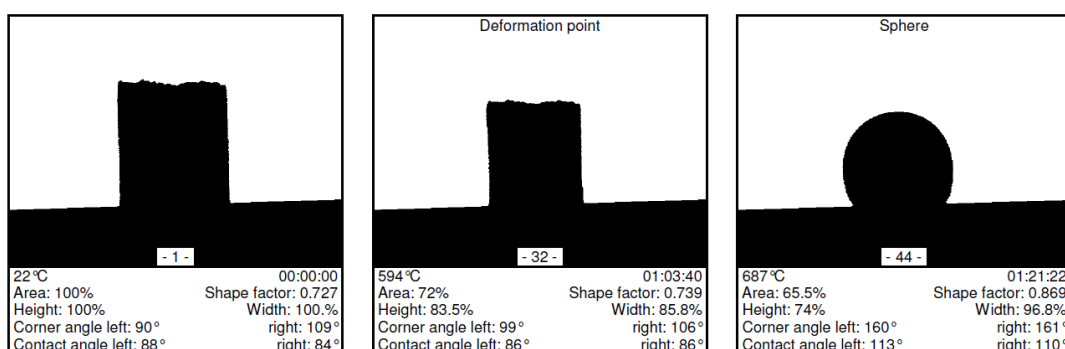
Měření bylo prováděno na práškových vzorcích, které byly získány rozetřením vzorku skla v achátové misce. Měření bylo prováděno na přístroji DTA 404 PC od firmy Netzsch. K měření bylo používáno 200 mg vzorku v korundovém kelímku s průtokem inertní atmosféry, dusíku, rychlostí $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Jako referenční vzorek byl použit Al_2O_3 o navážce 100 mg. Měření probíhalo v teplotním intervalu $25\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Získané termoanalytické křivky byly vyhodnoceny pomocí softwaru Proteus Analysis od stejnojmenné firmy výrobce zařízení. Z těchto křivek byly odečteny teploty skelné transformace, T_g , jako tzv. „onset“ a teploty krystalizace, T_c , jako extrapolovaný náběh krystalizačního píku („onset“). Příklad vyhodnoceného záznamu je uveden na obr. 14.



Obr. 14 Vyhodnocení DTA křivky vzorku $40\text{K}_2\text{O} \cdot 40\text{WO}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{O}_5$.

3.3.2 Žárová mikroskopie

Studium práškových vzorků pomocí žárové mikroskopie probíhalo na přístroji EM 201 od firmy Hesse Instruments. Práškový vzorek připravený rozetřením vzorku skla v achátové misce, byl vylisován pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce přibližně 3 mm. Výlisek byl umístěn na korundovou destičku a byl vložen do pícky žárového mikroskopu, kde byl zahříván rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Měření bylo prováděno ve statické vzdušné atmosféře. Přístroj zaznamenává obraz průmětu vylisovaného vzorku, jeho výšku a plochu průmětu, jak je patrné z obr. 15.

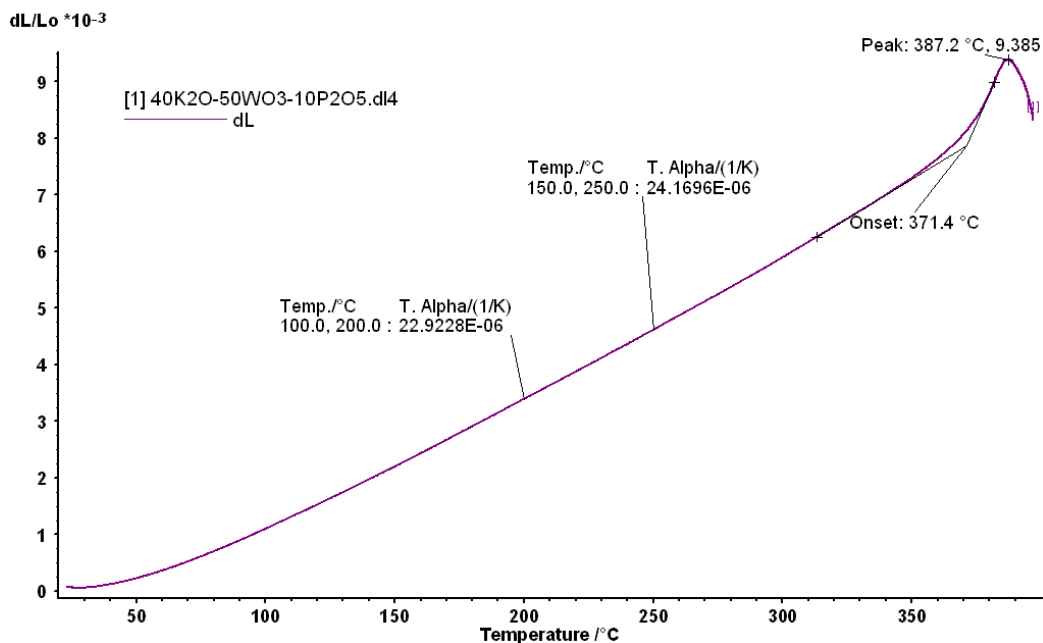


Obr. 15 Záznam změny tvaru vzorku se zvyšující se teplotou, pořízený žárovým mikroskopem

3.3.3 Dilatometrie

Dilatometrické měření bylo prováděno na přístroji DIL 402 PC od firmy Netzsch. K měření byly použity vzorky skla ve tvaru hranolu o přibližných rozměrech 20 x 5 x 5 mm. Pro přípravu hranolků byly použity vzorky skel temperované při teplotě o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší než teplota skelné transformace, s rychlostí ohřevu do $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a setrváním na maximální teplotě po dobu 6 hodin. Účelem této temperace bylo odstranění pnutí ve skle a zlepšení mechanických vlastností před řezáním hranolků diamantovou pilou. Konce hranolu pak byly zbroušeny do planární roviny a vzorek byl umístěn mezi opěrnou korundovou destičku a tlačnou korundovou tyč. Na vzorek byla vkládána síla 30 cN a ohřev probíhal rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Měření probíhalo v rozsahu teplot 25–800 $^{\circ}\text{C}$, měření však bylo vždy vypínáno krátce po dosažení dilatometrické teploty měknutí. K vyhodnocení dilatometrických křivek byl použit software Proteus Analysis od stejnojmenné firmy výrobce zařízení. Příklad vyhodnoceného záznamu je uveden na obr. 16. Vyhodnocována byla teplota skelného přechodu, T_g , jako průsečík křivky roztažnosti pevné fáze a podchlazené kapaliny, dilatometrická teplota měknutí, T_d , jako bod, ve kterém začíná deformace skla při vložené síle 30 cN. V neposlední řadě byl

pak vyhodnocen též koeficient teplotní roztažnosti α pro teplotní intervaly 100–200 °C a 150–250 °C.



Obr. 16 Dilatometrická křivka vzorku 40K₂O.50WO₃.10P₂O₅.

3.4 Ramanova spektroskopie

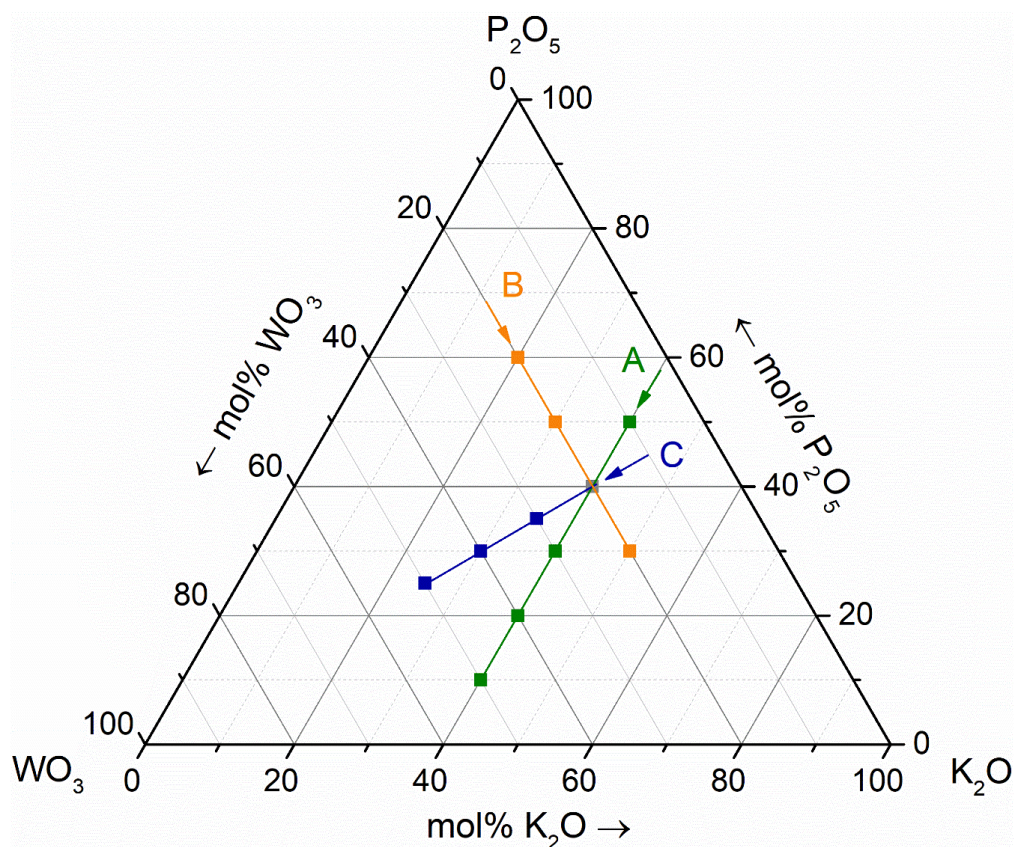
Ramanova spektra vzorků skel byla měřena na spektrometru Nicolet DXR SmartRaman od firmy Thermo Fisher Scientific. K měření byl použit Nd:YAG excitační laser o vlnové délce 532 nm, výkonu 10 mW a otevřené apertuře na 50 μm . Spektra byla snímána s načením 200 \times a měřena v rozmezí 55–3500 cm^{-1} . Úprava získaných Ramanových spekter proběhla v softwaru Omnic, kde byla odečtena fluorescence vzorku a zadána základní linie.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace připravených vzorků

V ternárním systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$ bylo syntetizováno celkem 11 vzorků skel ve třech kompozičních řadách. V řadě skel A o složení $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ s konstantním obsahem K_2O se podařilo připravit skelné vzorky v koncentračním rozsahu 10-50 mol.% WO_3 . Řada B o složení $yK_2O-20WO_3-(80-y)P_2O_5$ konstantním obsahem WO_3 byla připravena skla v koncentračním rozsahu 20-50 mol.% K_2O . V řadě C o složení $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$ byla připravena skla s obsahem WO_3 v rozmezí 20-50 mol.%.

Složení studovaných skel je přehledně zobrazeno níže v ternárním diagramu $K_2O-WO_3-P_2O_5$ a jejich vzhled je popsán v tabulce 1 a znázorněn též na fotografiích uvedených na obr. 18-20. Jak je patrné z uvedených obrázků, některá skla byla čirá a některá měla modré až zelené zbarvení způsobené částečnou redukcí wolframu ze stavu W^{6+} na stav W^{5+} , který je příčinou modrého zbarvení skel [10].



Obr. 17 Ternární diagram skel systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$ s barevně odlišenými řadami. Řada A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$, řada B: $yK_2O-20WO_3-(80-y)P_2O_5$, řada C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$.

Tabulka 1 Složení a popis vzorků skel systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	Popis vzorků
	[mol.%]			Barva
A1	40	10	50	světle šedá
A2	40	20	40	světle šedozelená
A3	40	30	30	tmavě modročerná
A4	40	40	20	světle zelená
A5	40	50	10	světle zelená
B6	20	20	60	tmavě modrá
B7	30	20	50	tmavě modrá
B8	40	20	40	světle šedozelená
B9	50	20	30	světle zelená
C10	40	20	40	světle šedozelená
C11	35	30	35	šedozelená
C12	30	40	30	tmavě modrá
C13	25	50	25	tmavě modrá



Obr. 18 Vzhled vzorků skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$. Vzorky jsou seřazeny od 10-50 mol.% WO_3 .



Obr. 19 Vzhled vzorků skel řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-y)P_2O_5$. Vzorky jsou seřazeny od 20-50 mol.% K_2O .



Obr. 20 Vzhled vzorků skel řady C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$. Vzorky jsou seřazeny od 20-50 mol.% WO_3 .

Na obr. 18 je porovnán vzhled připravených vzorků skel. Růst obsahu WO_3 ve sklech vede nejprve k růstu obsahu iontů W^{5+} až do 30 mol.% WO_3 , ale vzorky skel s obsahem 40 a 50 mol.% WO_3 jsou naproti tomu již průhledné. Tento jev je možné připsat rozdílům v optické bazicitě skel. Jak ukázal ve svých pracích J.A. Duffy [23] oxidačně-redukční rovnováhy ve sklech u prvků, které existují ve více než jednom oxidačním stavu, jsou ovlivňovány nejen složením skelné taveniny a parciálního tlaku kyslíku nad taveninou, ale též optickou bazicitou skel. Teoretická hodnota optické bazicity vícesložkových skel Λ může být podle práce [23] vypočtena ze vztahu:

$$\Lambda = X_A \Lambda(A) + X_B \Lambda(B) + X_C \Lambda(C) \quad (6)$$

kde X_A , X_B a X_C jsou molární zlomky jednotlivých komponent ternárního fosfátového skla a Λ_A , Λ_B , Λ_C jsou hodnoty optické bazicity jednotlivých složek skla. Pro studovaná wolframáto-fosfátová skla systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$ lze z tohoto vztahu vypočítat optickou bazicitu pro jednotlivá studovaná skla za použití hodnot optické bazicity Λ pro oxid draselný K_2O (1,41) a P_2O_5 (0,33) z práce [23] a pro oxid wolframový WO_3 (1,05) z práce [24]. Vypočtené hodnoty optické bazicity jsou uvedeny v tabulce 2. Podle práce [23] rostoucí bazicita skel stabilizuje vyšší oxidační stav iontu příslušného kovu. Je nutno ovšem poznamenat, že u skel s obsahem WO_3 hraje svou roli i režim syntézy skel a pro snížení obsahu iontů W^{5+} se doporučuje jednak použít nižší teplotu tavení a delší dobu temperace taveniny při teplotě tavení [10].

Změny v hodnotách optické bazicity korespondují se zbarvením skel na obrázcích 18-20. V řadě A je patrné, že nárůst optické bazicity vede k potlačení tvorby iontů W^{5+} a k odbarvení skel i při obsazích 40 a 50 mol.% WO_3 . Naproti tomu u řady C s růstem obsahu WO_3 dochází k tvorbě iontů W^{5+} a skla jsou zbarvena tmavě modře (obr. 20). V této řadě klesá obsah zásaditého oxidu K_2O , což má také význam pro acido-bazické vlastnosti skel. V řadě B při konstantním obsahu WO_3 růst optické bazicity rovněž vede k odbarvení skel a stabilizaci výšemocného oxidačního stavu.

Tabulka 2 Optická bazicita, Λ , systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$.

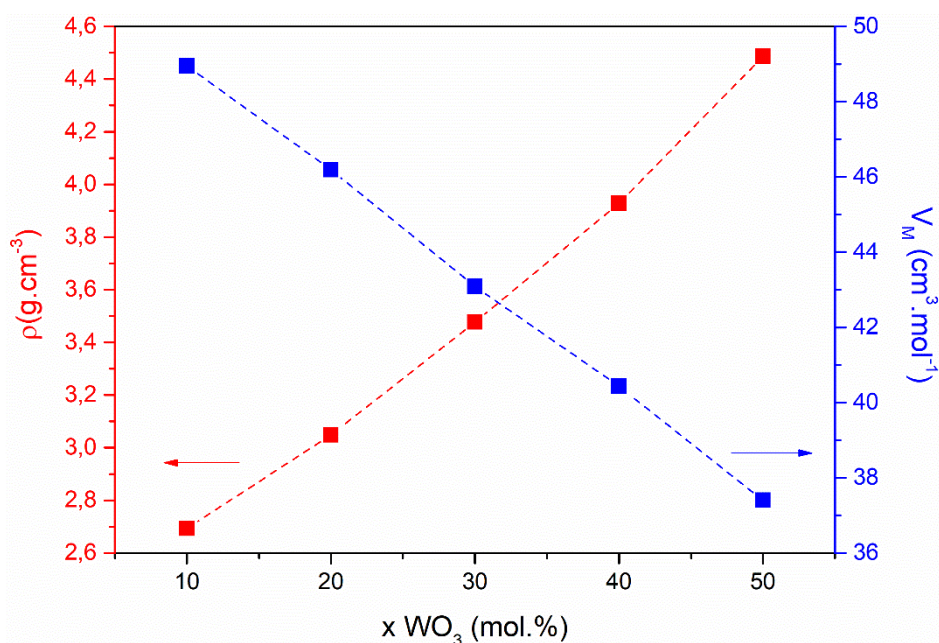
Označení vzorku	K_2O	WO_3	P_2O_5	Optická bazicita
	[mol.%]			Λ
A1	40	10	50	0,834
A2	40	20	40	0,906
A3	40	30	30	0,978
A4	40	40	20	1,050
A5	40	50	10	1,122
B6	20	20	60	0,690
B7	30	20	50	0,798
B8	40	20	40	0,906
B9	50	20	30	1,014
C10	40	20	40	0,906
C11	35	30	35	0,924
C12	30	40	30	0,942
C13	25	50	25	0,960

4.1.1 Měrná hmotnost a molární objem skel

Metodou plynové pyknometrie byla podle kapitoly 3.2.1 změřena měrná hmotnost skel, ρ , z níž následně byly vypočítány hodnoty molárního objemu, V_M , za použití známé střední molární hmotnosti vzorku skla, M_{vz} . Hodnoty měrné hmotnosti, molárního objemu a střední molární hmotnosti skel jsou uvedeny v tabulkách 3-5.

Tabulka 3 Hodnoty molárních hmotností, M_{vz} , měrných hmotností, ρ , a molárních objemů, V_M , skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	M _{vz}	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	[mol.%]			[g.mol ⁻¹]	[g.cm ³]	[cm ³ .mol ⁻¹]
A1	40	10	50	131,85	2,69	48,9
A2	40	20	40	140,82	3,05	46,2
A3	40	30	30	149,81	3,48	43,1
A4	40	40	20	158,80	3,93	40,4
A5	40	50	10	167,79	4,49	37,4

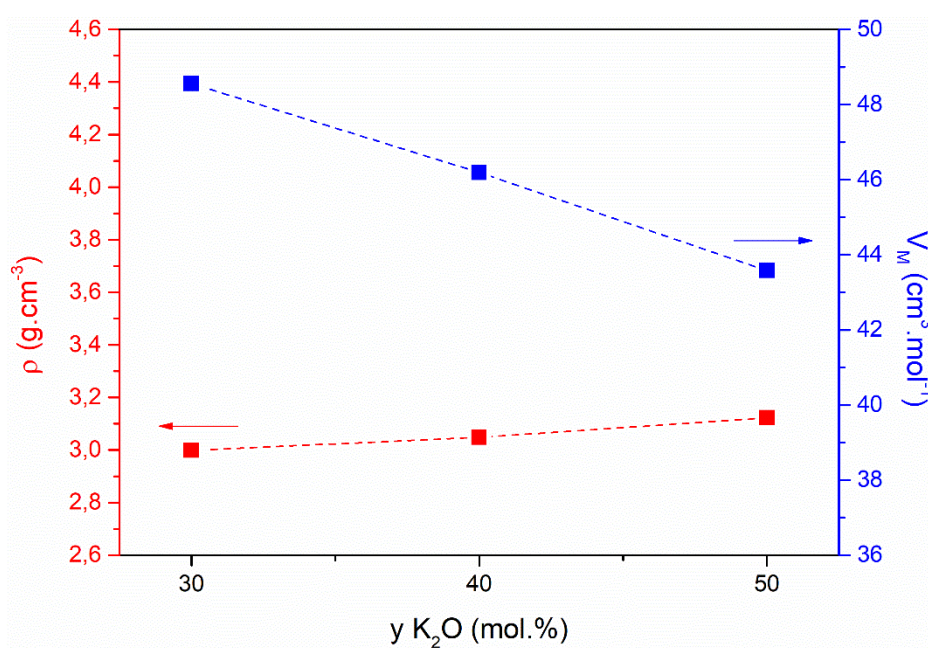


Obr. 21 Závislost měrné hmotnosti a molárního objemu na obsahu WO₃ ve sklech kompoziční řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$.

Jak je patrné z tabulky 3 i grafického znázornění změn měrné hmotnosti a molárního objemu, uvedených na obr. 21, měrná hmotnost skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$, roste výrazně s rostoucím obsahem oxidu wolframového, který nahrazuje ve skle oxid fosforečný. Důvodem k tomu je i skutečnost, že v této řadě klesají hodnoty molárního objemu, protože sedm atomů P₂O₅ je nahrazováno čtyřmi atomy WO₃. Pokles molárního objemu je poměrně výrazný, což pak pro výslednou hodnotu měrné hmotnosti hraje důležitou roli.

Tabulka 4 Hodnoty molárních hmotností, M_{vz} , měrných hmotností, ρ , a molárních objemů, V_M , skel řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-y)P_2O_5$.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	M _{vz}	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	[mol.%]			[g.mol ⁻¹]	[g.cm ³]	[cm ³ .mol ⁻¹]
B6	20	20	60	150,37	-	-
B7	30	20	50	144,60	3,00	48,6
B8	40	20	40	140,82	3,05	46,2
B9	50	20	30	136,05	3,12	43,6

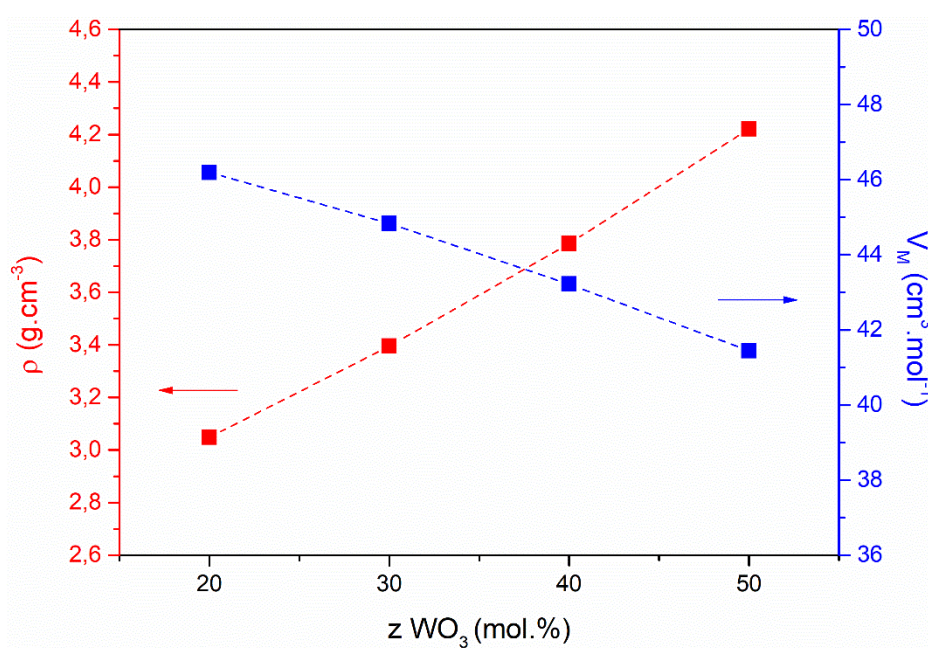


Obr. 22 Závislost měrné hmotnosti a molárního objemu na obsahu K₂O ve sklech kompoziční řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-y)P_2O_5$.

Na obr. 22 jsou graficky znázorněny změny měrné hmotnosti a molárního objemu v kompoziční řadě B: $yK_2O-20WO_3-(80-y)P_2O_5$, kde dochází k mírnému vzrůstu měrné hmotnosti s rostoucím obsahem K₂O a mírnému poklesu molárního objemu. V této kompoziční řadě se zjištěný pokles molárního objemu dá připsat skutečnosti, že sedm atomů P₂O₅ je nahrazováno jen třemi atomy K₂O.

Tabulka 5 Hodnoty molárních hmotností, M_{vz} , měrných hmotností, ρ , a molárních objemů, V_M , skel řady C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	M _{vz}	$\rho \pm 0,02$	V _M $\pm 0,5$
	[mol. %]			[g.mol ⁻¹]	[g.cm ³]	[cm ³ .mol ⁻¹]
C10	40	20	40	140,82	3,05	46,2
C11	35	30	35	152,20	3,39	44,8
C12	30	40	30	163,58	3,79	43,2
C13	25	50	25	174,95	4,22	41,4



Obr. 23 Závislost měrné hmotnosti a molárního objemu na obsahu WO₃ ve sklech kompoziční řady C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$.

Na obr. 23 jsou pak znázorněny změny měrné hmotnosti a molárního objemu v kompoziční řadě C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$, ve které s růstem obsahu oxidu wolframového ve sklech této řady dochází k růstu měrné hmotnosti a poklesu hodnot molárního objemu. Opět zde na změnách obou veličin se podílí pokles počtu atomů v molární jednotce skla a velká relativní atomová hmotnost wolframu.

4.1.2 Chemická odolnost

Postupem uvedeným v kapitole 3.2.2 byla měřena rychlost rozpouštění DR skel kompoziční řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$, jejíž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6, kde Δm je úbytek hmotnosti po loužení a A je plocha vzorku před loužením. Současně byla též změřena elektrická vodivost G výluhů získaných po 1 hod. loužení skel. Jak je patrné z tabulky 6, chemická odolnost skel v demineralizované vodě vzorků s obsahem 10 až 40 mol.% WO_3 se s přibývajícím obsahem WO_3 zvyšovala. S větším obsahem WO_3 ve vzorku klesala i vodivost G vzniklých roztoků po výluhu. Vzorek s 50 mol.% WO_3 měl největší hodnotu DR , téměř se po hodinovém loužení rozpustil, což je také patrné z hodnot vodivosti vzniklého roztoku. Jeho výrazně malou rozpustnost lze přičíst vysokému obsahu jak K_2O tak WO_3 , které tvoří sloučeninu K_2WO_4 , tedy sloučeninu se silnou iontovou vazbou mezi kationem a anionem, vyznačující se poměrně dobrou rozpustností.

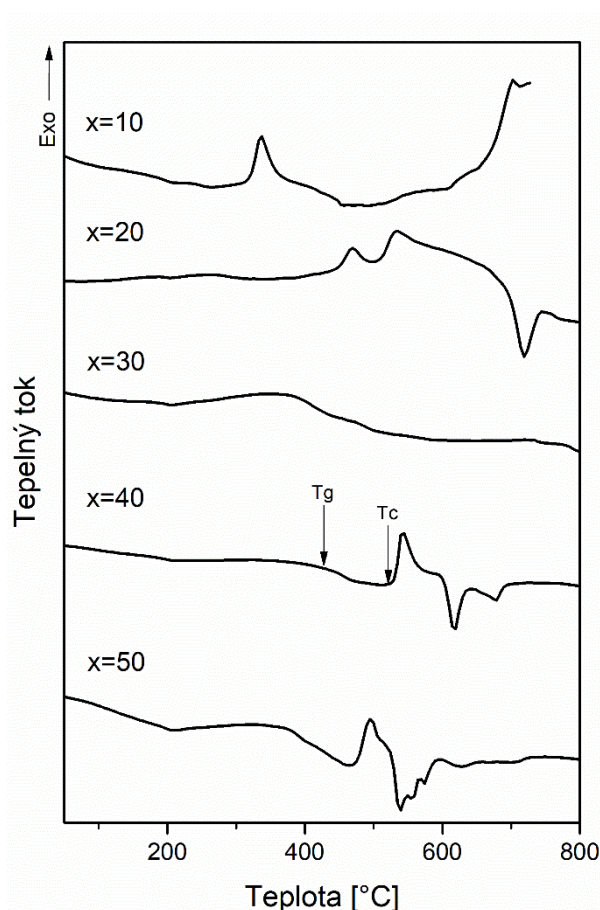
Tabulka 6 Hodnoty rychlosti rozpouštění, DR , skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ a elektrické vodivosti, G , výluhů.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	Δm	A	DR	G
	[mol.%]			[g]	[cm ²]	[g/cm ² ·min]	[μ S]
A1	40	10	50	0,0384	185	$3,46 \cdot 10^{-6}$	148,1
A2	40	20	40	0,0057	205	$4,63 \cdot 10^{-7}$	55,5
A3	40	30	30	0,0014	200	$1,16 \cdot 10^{-7}$	21,0
A4	40	40	20	0,0007	222	$5,26 \cdot 10^{-8}$	16,9
A5	40	50	10	0,1204	166	$1,21 \cdot 10^{-5}$	268

4.2 Termická analýza

4.2.1 Diferenční termická analýza

Postupem uvedeným v kapitole 3.3.1 byla provedena termická analýza všech studovaných vzorků skel a získané termoanalytické křivky jsou uvedeny na obr. 24, 26, 28 pro jednotlivé řady skel. Na obr. 24 jsou souhrnně uvedeny křivky DTA skel řady A: $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$. Jak je patrné z tohoto obrázku, u většiny skel při zahřívání dochází ke krystalizaci, což se na křivkách DTA projevuje exotermním píkem. Pouze u skla o složení $40\text{K}_2\text{O}.30\text{WO}_3.30\text{P}_2\text{O}_5$ se na DTA křivce tento exotermní pík neobjevuje, což svědčí o jeho termické stabilitě. Ze získaných křivek byly odečteny teploty krystalizace, T_c , jako tzv. „onset“ krystalizačního píku.



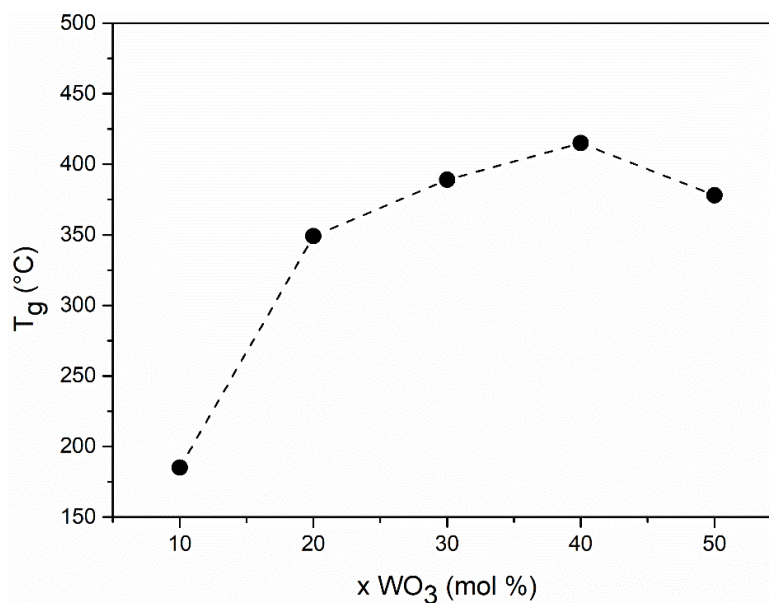
Obr. 24 Termoanalytické DTA křivky skel řady A: $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

Odečtené hodnoty T_c jsou uvedeny v tabulce 7. Kromě toho byly ze získaných křivek odečítány též hodnoty teploty skelné transformace, T_g , při níž dochází ke změně tepelné kapacity vzorku skla, což se na křivce DTA projevuje jako schod, jehož extrapolovaný počátek je odečten jako hodnota T_g . Hodnoty T_g jsou rovněž uvedeny v tabulce 7. Graficky je uvedena

kompoziční závislost hodnot T_g ve sklech této řady na obr. 25. Jak je patrné z obrázku i z tabulky 7, teplota skelné transformace skel této řady roste s růstem obsahu WO_3 ve sklech z hodnoty 185 °C až na maximum 415 °C u skla o složení $40K_2O.40WO_3.20P_2O_5$ a pak při dalším přidavku WO_3 dochází k jejímu poklesu.

Tabulka 7 Zjištěné hodnoty teplot skelné transformace a teploty první krystalizace („onset“) vzorků řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ pomocí diferenciální termické analýzy, žárové mikroskopie a dilatometrie.

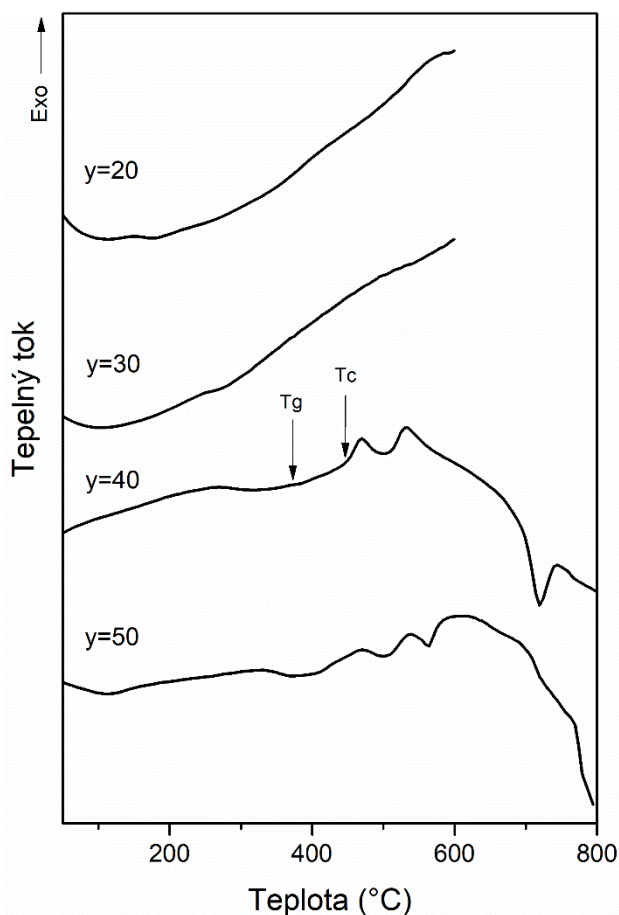
Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 2	T _c ± 2
	[mol.%]			[°C]	
A1	40	10	50	185	322
A2	40	20	40	349	450
A3	40	30	30	389	-
A4	40	40	20	415	532
A5	40	50	10	378	468



Obr. 25 Závislost teploty skelné transformace skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ na obsahu WO_3 ve sklech.

Na obr. 26 jsou pak uvedeny termoanalytické křivky DTA skel řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$. Termická analýza prvních dvou skel s vysokým obsahem P_2O_5 byla z experimentálních důvodů měřena jen v rozsahu 30-600 °C. Na křivce DTA se u nich neobjevuje žádný krystalizační pík, na rozdíl od dalších dvou vzorků skel s vyšším

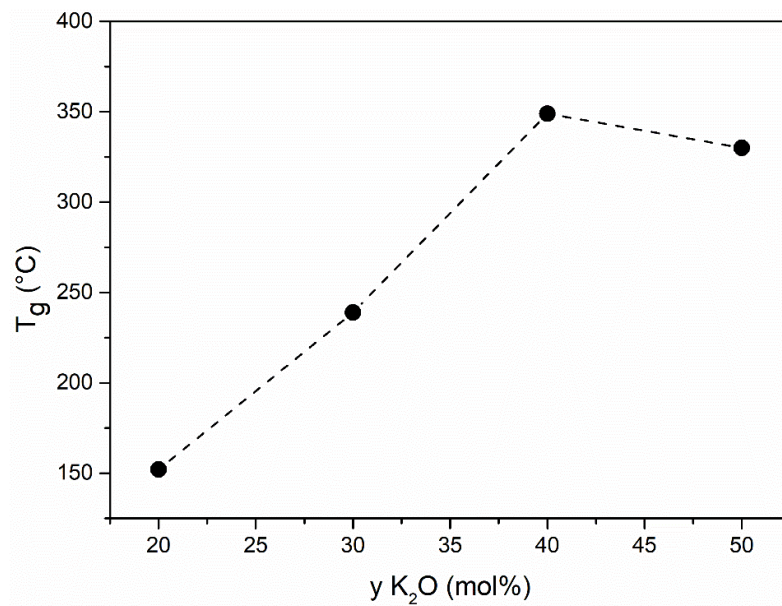
obsahem K_2O . I když je z křivek DTA patrné, že u těchto dvou skel zřejmě probíhá při ohřevu několik krystalizací, v tabulce 8 jsou uvedeny jen hodnoty počátku prvního krystalizačního píku. Na obr. 27 je pak uvedena získaná kompoziční závislost teploty skelné transformace, která ukazuje, že v intervalu složení 20-40 mol.% K_2O dochází k růstu teploty T_g , která dosahuje maxima pro sklo se 40 mol.% K_2O a pak následuje mírný pokles T_g .



Obr. 26 Termoanalytické DTA křivky skel řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$.

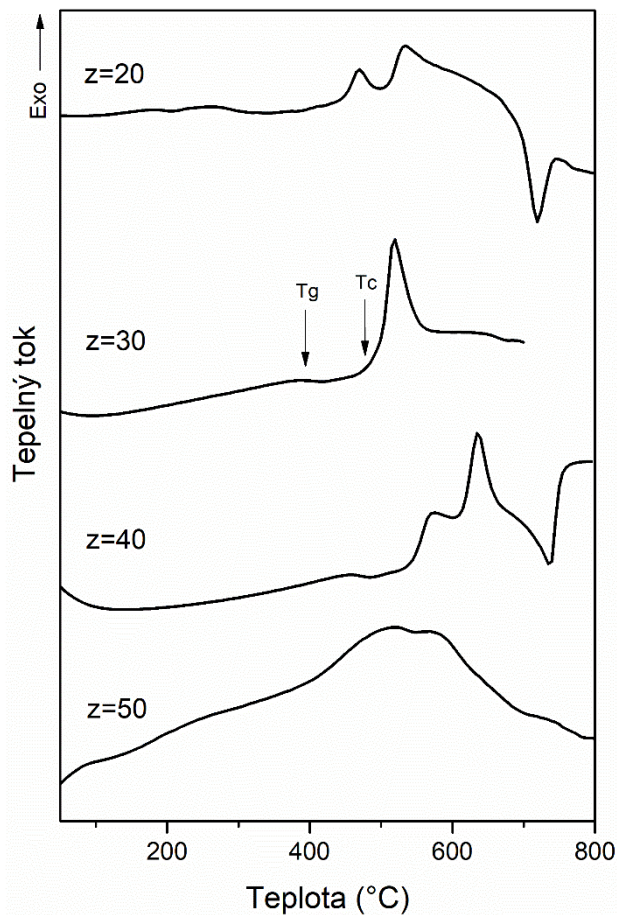
Tabulka 8 Zjištěné hodnoty teplot skelné transformace a teploty první krystalizace („onset“) vzorků řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$ pomocí diferenciální termické analýzy.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 2	T _c ± 2
	[mol.%]			[°C]	
B6	20	20	60	152	-
B7	30	20	50	239	-
B8	40	20	40	349	450
B9	50	20	30	330	416



Obr. 27 Závislost teploty skelné transformace skel řady B: $y\text{K}_2\text{O}-20\text{WO}_3-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$ na obsahu K_2O ve sklech.

Na obr. 28 jsou pak uvedeny termoanalytické křivky DTA skel řady C: $(50-1/2z)\text{K}_2\text{O}-z\text{WO}_3-(50-1/2z)\text{P}_2\text{O}_5$.

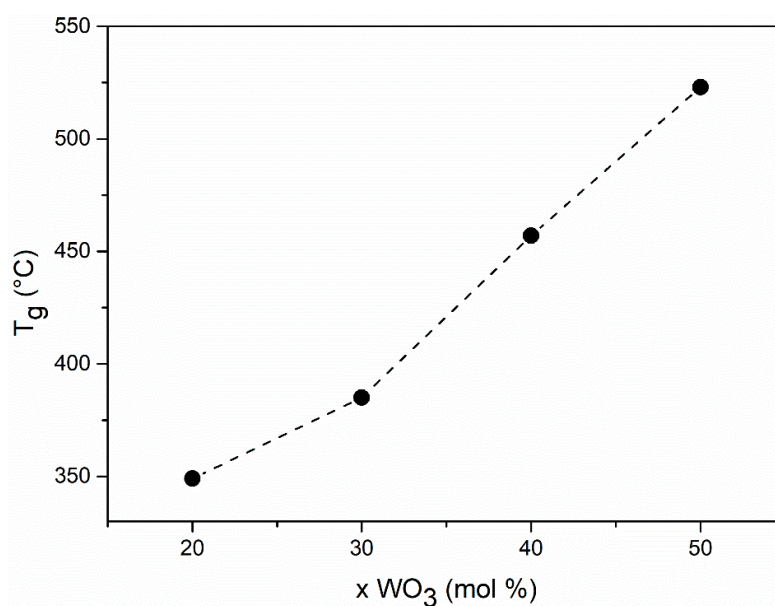


Obr. 28 Termoanalytické DTA křivky skel řady C: $(50-1/2z)\text{K}_2\text{O}-z\text{WO}_3-(50-1/2z)\text{P}_2\text{O}_5$.

Skla s obsahem 20-40 mol.% WO_3 vykazují na termoanalytických křivkách výrazné krystalizační píky, zatímco vzorek s 50 mol.% WO_3 byl termicky stabilní a podle žárové mikroskopie viskozita skla postupně klesala a došlo k přeměně skla na skelnou taveninu. S růstem obsahu WO_3 ve sklech této řady rostou nejen teploty krystalizace skelných vzorků, ale též teplota skelné transformace, což je zapříčiněno růstem počtu relativně silných vazeb W-O ve strukturní síti skla. Jak ukazuje obr. 29, nárůst hodnot T_g je velmi výrazný, při zvýšení obsahu WO_3 ze 20 na 50 mol.% WO_3 roste teplota skelné transformace ze 349 °C až na 523 °C.

Tabulka 9 Zjištěné hodnoty teplot skelné transformace a teploty první krystalizace („onset“) vzorků řady C: $(50-1/2z)\text{K}_2\text{O}-z\text{WO}_3-(50-1/2z)\text{P}_2\text{O}_5$ pomocí diferenciální termické analýzy.

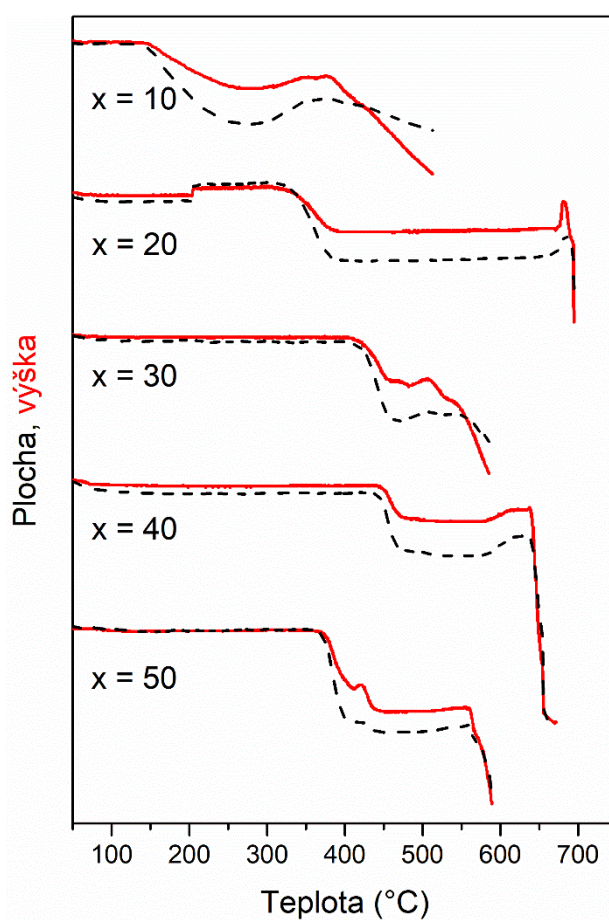
Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 2	T _c ± 2
	[mol.%]			[°C]	
C10	40	20	40	349	450
C11	35	30	35	385	500
C12	30	40	30	457	617
C13	25	50	25	523	-



Obr. 29 Závislost teploty skelné transformace skel řady C: $(50-1/2z)\text{K}_2\text{O}-z\text{WO}_3-(50-1/2z)\text{P}_2\text{O}_5$ na obsahu WO_3 ve sklech.

4.2.2 Žárová mikroskopie

Ke studiu termických vlastností skel byl použit též žárový mikroskop podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.2. Na obr. 30 jsou vyneseny získané křivky ze žárového mikroskopu vzorků řady A: $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$. Křivky odpovídají závislosti výšky a plochy průmětu vylišovaných vzorků na vzrůstající teplotě. První pokles těchto hodnot souvisí se slinováním práškových vzorků, ke kterému dochází při poklesu viskozity skla. Předchozí měření ukázala, že k tomuto poklesu dochází zhruba 20-30 °C nad teplotou skelné transformace. Měření žárového mikroskopu bylo tedy využíváno i pro ověření hodnot T_g získaných z křivek DTA v případě malého poklesu tepelné kapacity v oblasti skelné transformace. Opět je zde patrný růst teploty skelné transformace od 10 do 40 mol. % WO_3 a při dalším přidavku WO_3 dochází k jejímu poklesu. Průběh křivek na obr. 30 dobře koresponduje s kompoziční závislostí T_g získanou z průběhu DTA křivek skel řady A (obr. 25). Opět je zde patrný růst teploty skelné transformace při půstu obsahu WO_3 ve sklech od 10 do 40 mol.% WO_3 a při dalším přidavku WO_3 dochází k jejímu poklesu.



Obr. 30 Termoanalytické křivky získané ze žárového mikroskopu pro vzorky skel řady A: $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

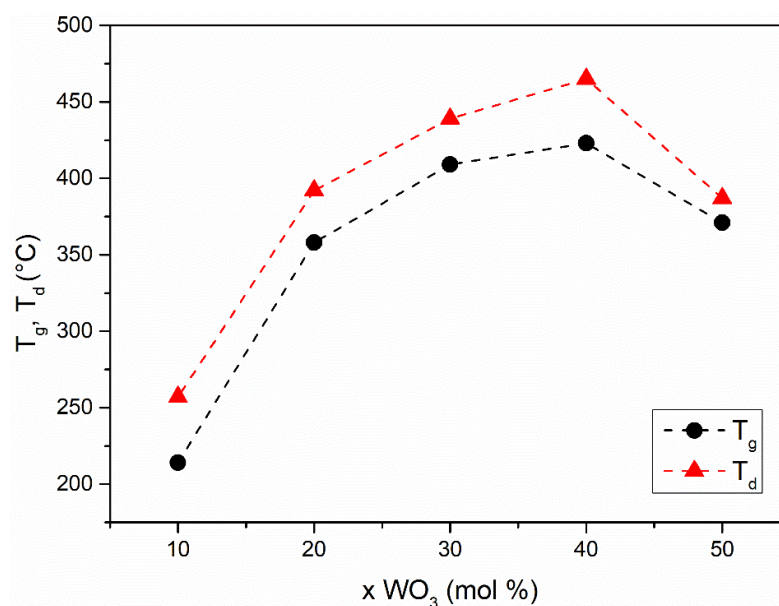
4.2.3 Dilatometrie

Dilatometrické křivky byly získány postupem uvedeným v kapitole 0. Ze získaných křivek byly vyhodnoceny teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d , a koeficienty teplotní roztažnosti, α , pro teplotní oblast 100-200 °C. Naměřené hodnoty u skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ jsou uvedeny v tabulce 10. Na obr. 31 jsou pak vyneseny získané hodnoty skelné transformace, T_g , spolu s hodnotami dilatační teploty měknutí, T_d , v závislosti na obsahu WO_3 ve sklech řady A. Hodnoty T_g řady A získané dilatometrickou metodou mají velmi podobný průběh jako hodnoty T_g získané pomocí DTA, jak lze vidět na grafu vynesených hodnot (obr. 25), i z křivek žárového mikroskopu (obr.30). Rozdíl mezi teplotou skelné transformace a dilatometrickou teplotou měknutí se pohybuje v rozsahu 16-43 °C.

Tabulka 10 Teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d , a koeficienty teplotní roztažnosti, α , pro řadu skel A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$.

Označení vzorku	K ₂ O	WO ₃	P ₂ O ₅	T _g ± 2	T _d ± 2	$\alpha \pm 0,2$ (100-200 °C)
	[mol.%]			[°C]		[ppm/°C]
A1	40	10	50	214	257	24,7
A2	40	20	40	358	392	24,0
A3	40	30	30	409	439	24,5
A4	40	40	20	423	465	20,8
A5	40	50	10	371	387	22,9

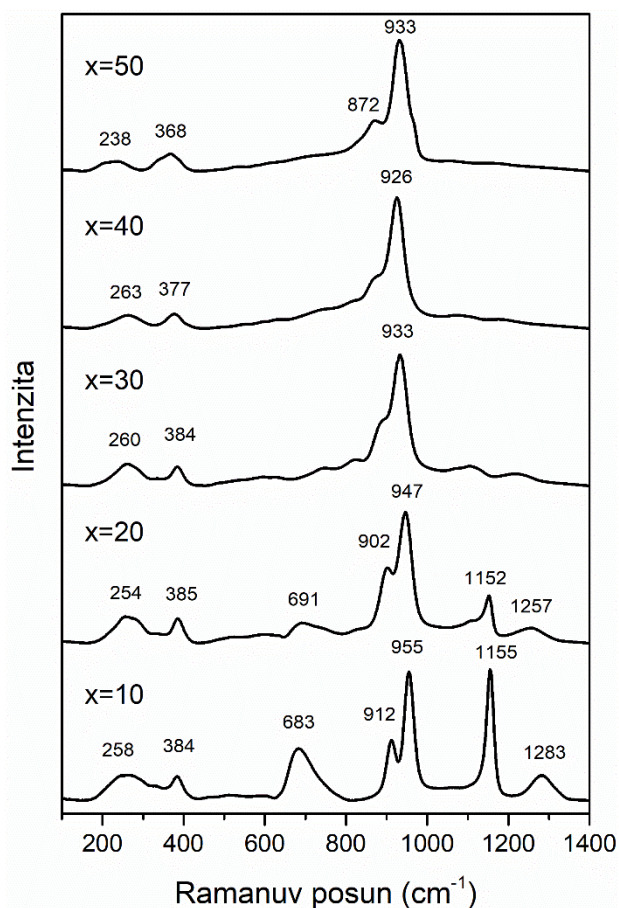
Jak je patrné z obr. 31 teplota skelné transformace nejprve skokově vzrůstá mezi vzorky s 10 mol.% WO_3 a pak je již nárůst hodnot T_g mírnější až ke vzorku skla s obsahem 40 mol.% WO_3 , kdy dosahuje maxima 423°C. Při dalším přidavku WO_3 se hodnota T_g snižuje. Pozorovaný průběh kompoziční závislosti hodnot T_g u skel této řady může souviset se změnou struktury těchto skel, kde nejprve dochází k náhradě slabších propojení P-O-P silnějšími vazbami P-O-W, což odpovídá nižší dislokační energii vazeb P-O (D_{298}^0 (P-O) = 599,1 ± 12,6 kJ.mol⁻¹ [25]) v pozorování se silnějšími vazbami W-O (D_{298}^0 (W-O) = 672,0 ± 20,9 kJ.mol⁻¹ [25]). Pokles T_g v oblasti 40-50 mol.% WO_3 může souviset s tvorbou wolframátových klastrů, jejichž existence byla prokázána z měření Ramanových spekter (viz kapitola 0).



Obr. 31 Závislost teploty skelné transformace, T_g , a dilatometrické teploty měknutí, T_d , na množství WO_3 v řadě skel A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$.

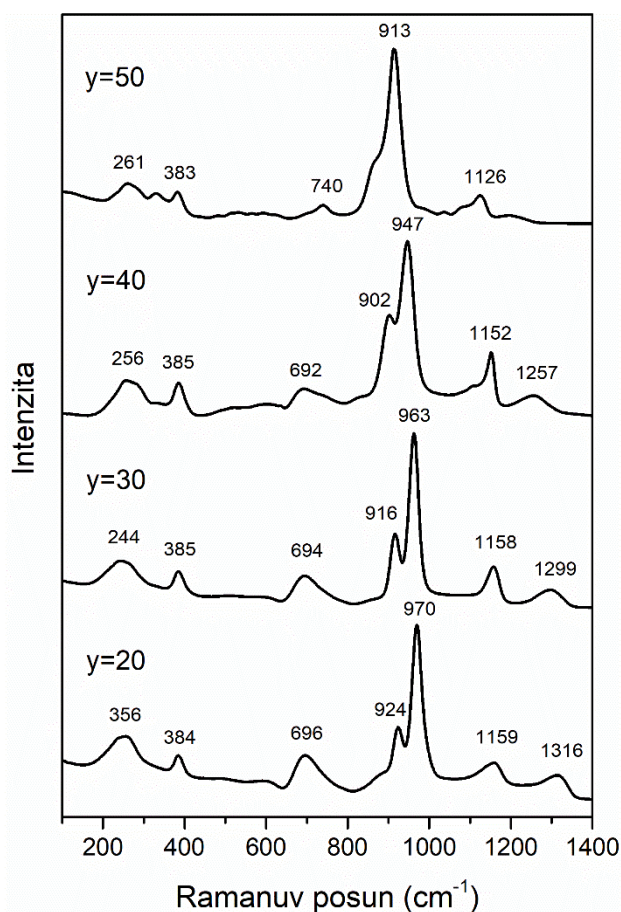
4.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra skel kompoziční řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ jsou uvedena na obr. 32. Ramanovo spektrum výchozího skla $40K_2O.10WO_3.50P_2O_5$ je charakterizováno několika vibračními pásy přiřazenými vibracím fosfátových strukturních celků: dominantní pás 1155 cm^{-1} lze přiřadit symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku (O-P-O) v metafosfátových celcích Q^2 [15], intenzivní vibrační pás 683 cm^{-1} odpovídá symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbě P-O-P mezi dvěma Q^2 celky a pás 1283 cm^{-1} , který lze přiřadit asymetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku (O-P-O) v metafosfátových celcích Q^2 [15].



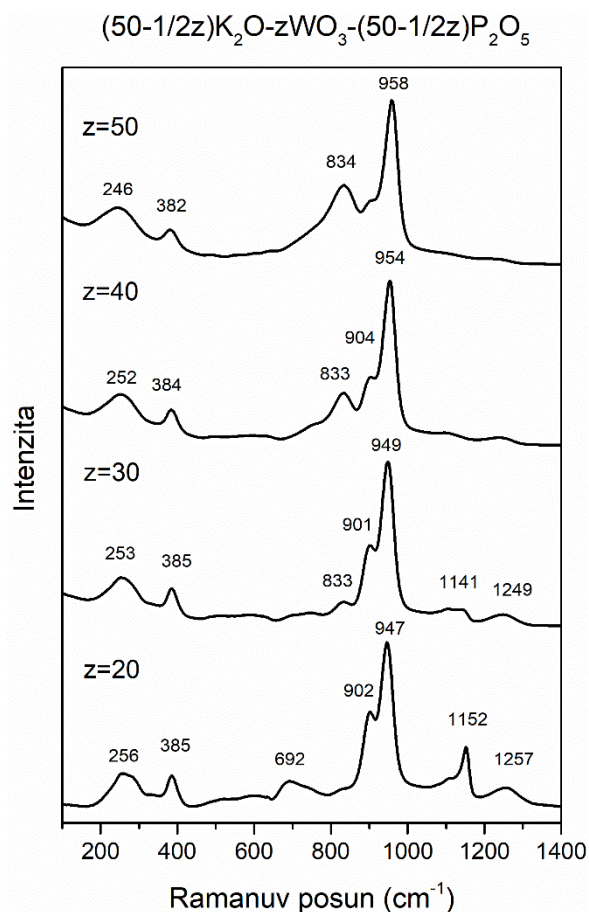
Obr. 32 Ramanova spektra skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$.

Kromě toho jsou na tomto spektru dva intenzivní vibrační pásy 912 a 955 cm^{-1} připisované vibracím vazeb $W=O$ a $W-O^-$ [16]. Jak bylo pozorováno v práci [12], i u těchto skel charakteristické pásy fosfátových strukturních celků ztrácejí s rostoucím obsahem WO_3 intenzitu, díky vyšší efektivitě Ramanova rozptylu na wolframátových celcích v porovnání s celky fosfátovými. S růstem obsahu WO_3 ve sklech řady $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ se maximum dominantního pásu posouvá z 955 cm^{-1} až na 926 cm^{-1} u skla s $x = 40$. Tento posun je obdobný u řady sodných skel [17] a je připisován možné změně koordinace wolframu z WO_6 na WO_4 , takže je možné, že i v této řadě můžeme uplatnit obdobné vysvětlení posuvu tohoto dominantního vibračního pásu. Z Ramanových spekter lze rovněž usuzovat, že u skel řady A: $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ s vysokým obsahem WO_3 nedochází k masivnímu vzniku wolframátových klastrů, vzhledem k absenci pásu v oblasti $830-840\text{ cm}^{-1}$, který je patrný na Ramanových spektrech skel řady C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$ (obr. 33).



Obr. 33 Ramanova spektra skel řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$.

Na obr. 33 jsou ukázána Ramanova spektra skel řady B: $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$, která ukazují změny spekter studovaných fosfátových skel s konstantním obsahem WO_3 při nahrazování oxidu fosforečného oxidem draselným. Dominantní vibrační pás vazeb $W-O^-$ se v těchto spektrech posouvá z hodnoty 970 cm^{-1} až na 913 cm^{-1} . Pás valenčních vibrací nemůstkových atomů kyslíku se v oblasti $y = 20-40\text{ mol.}\%$ K_2O jen mírně posouvá z 1159 na 1152 cm^{-1} , ale pak u skla s $y = 50\text{ mol.}\%$ K_2O se maximum posune na 1126 cm^{-1} . Obdobně se chová pás vibrací $P-O-P$ můstkových atomů kyslíku mezi fosfátovými strukturními celky, který se posouvá z 692 cm^{-1} na 740 cm^{-1} , což ukazuje změnu strukturních metafosfátových celků Q^2 na celky difosfátové Q^1 . Středně silný vibrační pás 1316 cm^{-1} u skla s $y = 20$ a 1299 cm^{-1} u skla $y = 30$ lze s vysokou pravděpodobností připsat vibracím vazeb $P=O$ ve fosfátových celcích typu Q^3 , které existují v těchto celcích [17]. Pás $382-385\text{ cm}^{-1}$ je přiřazován valenčním vibracím vazeb $P-O-W$ [13]. Pás $246-256\text{ cm}^{-1}$ lze pak přiřadit deformačním vibracím fosfátových i wolframátových strukturních celků [13].



Obr. 34 Ramanova spektra skel řady C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$.

Na obr. 34 jsou pak ukázána Ramanova spektra skel řady C: $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$. Na těchto spektrech jsou patrné výrazné změny 800-1000 cm^{-1} , které se týkají vibrací wolframátových strukturních celků. Dominantní pás vibrací vazeb W-O⁻ se jen mírně posouvá k vyšším vlnočtům, ale na spektrech skel s obsahem $z = 30-50$ mol.% WO_3 se objevuje pás 833 cm^{-1} , jehož intenzita roste s růstem obsahu WO_3 ve sklech této řady. V porovnání s obdobným pásem ve sklech ternárního systému $PbO-WO_3-P_2O_5$ je jeho intenzita slabší a tento pás je také užší. Nicméně z jeho přítomnosti ve studovaných spektrech lze usuzovat, že i v těchto sklech dochází ke tvorbě wolframátových klastrů vytvářených oktaedry WO_6 propojovaných navzájem vazbami W-O-W. Na těchto spektrech se nejvýrazněji projevuje potlačení vibrací fosfátových strukturních celků z důvodů vyšší efektivity Ramanova rozptylu wolframátovými strukturními celky.

5. ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce je věnována studiu skel ternárního systému $K_2O-WO_3-P_2O_5$. Skla byla připravována ze tří výchozích složek K_2CO_3 , WO_3 a H_3PO_4 , které byly v prvním kroku smíseny a směs byla pak pomalu zahřívána až na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Po dvouhodinové výdrži na této teplotě byla reakční směs postupně zahřívána až na $800-950\text{ }^\circ\text{C}$ s následným odlitím taveniny do grafitové formy a volným chladnutím na vzduchu. Celkem bylo syntetizováno 11 homogenních vzorků skel, které po posouzení trendů změn vlastností a struktury byly sestaveny do tří kompozičních řad. Řada (A) $40K_2O-xWO_3-(60-x)P_2O_5$ s konstantním obsahem K_2O , (B) $yK_2O-20WO_3-(80-x)P_2O_5$ s konstantním obsahem WO_3 a (C) $(50-1/2z)K_2O-zWO_3-(50-1/2z)P_2O_5$ s obsahem 20-50 mol.% WO_3 . Některá skla byla zabarvena modře nebo zeleně z důvodu přítomnosti iontů W^{5+} . Při posuzování změn barvy získaných skel se projevil vliv optické bazicity na zbarvení skel, kdy v některých řadách s růstem optické bazicity docházelo k odbarvování skel v důsledku stabilizace wolframu v oxidačním stavu W^{6+} .

Měrná hmotnost skel byla měřena u všech připravených skel pomocí plynové pyknometrie. Z naměřených hodnot měrné hmotnosti pak byly vypočteny hodnoty molárního objemu. K výraznému růstu měrné hmotnosti skel dochází u řad A a C v důsledku nahrazování lehčích molekul P_2O_5 nebo K_2O těžšími molekulami WO_3 . U skel řady B byl rozhodujícím faktorem pokles molárního objemu skel při nahrazování sedmi atomů P_2O_5 třemi atomy K_2O . Skla s vyšším obsahem K_2O byla hygroskopická, což prokázalo i měření rychlosti rozpouštění skel.

Termické chování skel bylo studováno metodou diferenční termické analýzy, žárovou mikroskopií a dilatometricky. Měření metodou DTA bylo prováděno u některých skel jen do $600\text{ }^\circ\text{C}$, protože oxid draselný po roztavení skla reagoval intenzivně s korundovými kelímky, ve kterých byla měření prováděna. Ze získaných DTA křivek bylo někdy obtížné zjištění teploty skelné transformace z důvodů malé změny tepelné kapacity vzorku v oblasti skelné transformace. V těchto případech bylo přihlíženo k výsledkům žárové mikroskopie. Dilatometrická měření byla provedena jen u skel řady A. Měření koeficientu teplotní roztažnosti ukázalo, že studovaná skla mají vysoký koeficient teplotní roztažnosti $21-25 \times 10^{-6}$, což vedlo k praskání skel při chladnutí vzorků, takže nebylo možné získat vzorky potřebné velikosti pro dilatometrická měření. Výsledky termoanalytických měření rovněž ukázaly, že teplota skelné transformace zpravidla vzrůstá s přidávkou WO_3 do skel.

Struktura připravených skel byla studována pomocí Ramanových spekter. Ve spektrech skel řady A byl pozorován posun maxima vibračního pásu z vazeb W-O⁻ z hodnoty 955 cm⁻¹ až na 926 cm⁻¹ s růstem obsahu WO₃ ve sklech, což by mohlo být způsobeno možnou změnou koordinace wolframu z WO₆ na WO₄. U skel řady B s konstantním obsahem 20 mol.% WO₃ na Ramanových spektrech rovněž dochází k výraznému posunu maxima pásu vibrací vazeb W-O⁻ z 970 cm⁻¹ až na 913 cm⁻¹, což by rovněž mohlo být vysvětlováno změnou koordinace wolframu. Získaná Ramanova spektra ukázala, že oxid wolframový se do strukturní sítě studovaných skel zabudovává převážně ve formě oktaedrů WO₆, čímž dochází k zesílení strukturní sítě skel a zkracování fosfátových řetězců. To přispívá pak též k růstu teploty skelné transformace skel. U skel řady C lze podle Ramanových spekter předpokládat tvorbu wolframátových klastrů přítomností pásu 833-834 cm⁻¹ u skel s obsahem 40-50 mol.% WO₃.

6. LITERATURA

- [1] R. Bárta, J. Hlaváč, *Sklářství: Polytechnická knižnice*, Státní nakladatelství technické literatury, Praha (1963).
- [2] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, RSC, Cambridge (1997).
- [3] J. Van Wazer, *Phosphorus and his compounds*, vol. 1 a 2, Interscience, New York (1951).
- [4] P. Mustarelli, *The NMR information on phosphate glasses: a review*, Phosph. Res. Bull 10 (1999), 25-36.
- [5] S. W. Martin, *Review of the structures of phosphate glasses*, Eur. J. Solid State Chem., 28 (1991) 163-205.
- [6] R. K. Brow, *Review: the structure of simple phosphate glasses*. J. Non-Cryst. Solids, 263-264 (2000) 1–28.
- [7] L. Koudelka, P. Mošner, I. Rösslerová: *Fosfátová skla: Struktura – vlastnosti – aplikace*, Sklář a keramik 63 (2013) 155-160.
- [8] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie prvků, díl II. Informatorium*, Praha (1993) 1245.
- [9] C.G. Granqvist, *Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 60 (2000) 201.
- [10] H. Tawarayama, F. Utsuno, H. Inoue, H. Hosono, H. Kawazoe, *Coloration and decoloration of tungsten phosphate glasses by heat treatments at the temperature far below T_g under a controlled ambient*, Chem. Mater., 18 (2006) 2810-2816.
- [11] J.J. Rothermel, K-H. Sun, A. Silverman, *Phosphate Glass: PbO-WO₃-P₂O₅ system*, J. Amer. Ceram. Soc. 32 (1949) 153-162.
- [12] L. Koudelka, J. Šubčík, P. Mošner, I. Gregora, L. Montagne, L. Delevoye, *Glass-forming ability and structure of glasses in ZnO-WO₃-P₂O₅ system*, Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol. B 53 (2012) 79-85.
- [13] L. Koudelka, I. Rösslerová, P. Mošner, Z. Černošek, M. Lissová, M. Liška, L. Montagne, L. Delevoye, *Structure and properties of lead tungstate-phosphate glasses*. Phys.Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol. B 53 (2012) 86-92.
- [14] P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *Glass-forming ability and the structure of glasses in the BaO-WO₃-P₂O₅ system*, J. Non-Cryst. Solids (v tisku).
- [15] Ya. S. Bobovich, *Investigation of structure of phosphate glasses with Raman Spectroscopy*, Opt. Spektr. 13 (1962) 459.
- [16] C.C. de Araujo, W. Strojek, L. Zhang, H. Eckert, G. Poirier, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *Structural studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy*, J. Mater. Chem. 16 (2006) 3277-3284.
- [17] P. Mošner, O. Kupetska, L. Koudelka, *Sodium phosphate glasses modified by MoO₃ and WO₃*, Phys.Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol. B 59 (2018) 213-220.

- [18] Kolektiv autorů Katedry obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, *Metody charakterizace materiálů*, Univerzita Pardubice, Pardubice (2012).
- [19] P. K. Samal, J. W. Newkirk, *ASM Handbook, Volume 7 - Powder Metallurgy*, ASM International, Materials Park (2015).
- [20] P. Šulcová, L. Beneš: *Experimentální metody v anorganické technologii*, Univerzita Pardubice (2002).
- [21] A.R. Boccaccini, B. Hamann, *Review: In situ high-temperature optical microscopy*, J. Mater. Sci. 34 (2009) 5419-5436.
- [22] *Edinburgh Instruments: What is the Stokes Shift?* [online]. Livingston: Edinburgh Instruments, 2020. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/what-is-the-stokes-shift/>.
- [23] J.A. Duffy, *A review of optical basicity and its application to oxidic systems*, Geochim. Cosmochim. Acta, 57 (1993) 3961.
- [24] V. Dimitrov, S. Sakka, *Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I*, J. Appl. Phys., 79 (1996) 1736-1740.
- [25] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press, Boce Raton (2001) 9-52.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Studium fosfátových skel draselných modifikovaných oxidem wolframovým
Autor práce	Anna Marušková
Obor	Anorganické materiály
Rok obhajoby	2020
Vedoucí práce	prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.
Anotace	<p>V bakalářské práci byla studována fosfátová skla draselná modifikována oxidem wolframovým ve třech kompozičních řadách: řada A $40\text{K}_2\text{O}-x\text{WO}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, řada B $y\text{K}_2\text{O}-20\text{WO}_3-(80-x)\text{P}_2\text{O}_5$ a řada C $(50-1/2z)\text{K}_2\text{O}-z\text{WO}_3-(50-1/2z)\text{P}_2\text{O}_5$. U připravených vzorků skel byly stanoveny základní fyzikálně-chemické vlastnosti, jako jsou měrná hmotnost, molární objem a chemická odolnost.</p> <p>Termické chování skel bylo studováno metodou diferenční termické analýzy, žárovou mikroskopií a dilatometricky.</p> <p>Ramanova spektra připravených skel ukázala, že se oxid wolframový do strukturní sítě studovaných skel zabudovává převážně ve formě oktaedru WO_6, čímž dochází ke zesílení strukturní sítě skel a zkracování fosfátových řetězců.</p>
Klíčová slova	Fosfátová skla Oxid wolframový Termická analýza Ramanova spektra