

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Veronika Zemanová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Studium oxidačně redukčních podmínek přípravy skel  
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Veronika Zemanová**  
Osobní číslo: **C18050**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Studium oxidačně redukčních podmínek přípravy skel**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na téma oxidačně redukční procesy přípravy skel.
2. Proveďte syntézu objemových vzorků skel za různých oxidačně redukčních podmínek.
3. Studujte vliv podmínek tavby na vybrané fyzikální vlastnosti připravených materiálů.
4. Zhodnoťte a diskutujte získané výsledky.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2021

Prohlašuji:

Tuto bakalářskou 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 12. 07. 2021

Veronika Zemanová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Jířímu Schwarzovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc a trpělivost, se kterou se mi věnoval při vypracovávání této bakalářské práce. Také děkuji Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. a Ing. Petru Kutálkovi, Ph.D. za pomoc při měření výsledků

V neposlední řadě také děkuji své rodině a přátelům za jejich podporu, především psychickou.

## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce se zabývá studiem oxidačně-redukčních podmínek syntézy fosfátových skel o složení  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ . Teoretická část práce se zabývá popisem studovaných systémů, redox podmínkami syntézy a oxidačně-redukčními činidly a zároveň i popisem metod použitých k charakterizaci syntetizovaných vzorků. Experimentální část se zaměřuje na podmínky syntézy, samotnou syntézu a především charakterizaci připravených vzorků.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Redox, syntéza, měď, fosfátová skla

## **TITLE**

Study of oxidation-reduction conditions of glass synthesis.

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis deals with the study of oxidation-reduction conditions of phosphate glass syntheses with the composition  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ . The theoretical part deals with the description of the studied systems, redox conditions of syntheses and redox agents and also describes the methods used to characterize the synthesized samples. The experimental part focuses on the conditions of the synthesis, the synthesis itself and mainly the characterization of the prepared samples.

## **KEYWORDS**

Redox, synthesis, copper, phosphate glass

## OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ .....	10
SEZNAM TABULEK .....	10
SEZNAM ZKRATEK .....	11
ÚVOD .....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	13
1.1 Amorfnní pevné látky .....	13
1.1.1 Skla .....	15
1.2 Optické a elektrické vlastnosti skel.....	17
1.2.1 Pásový model amorfnních látek.....	17
1.2.2 Elektrické vlastnosti.....	18
1.2.3 Optické vlastnosti .....	19
1.3 „Redox“ mechanismy využívané při syntéze skel .....	21
1.3.1 Optická bazicita .....	24
1.3.2 Redoxní činidla a podmínky využívané při syntéze skel.....	25
1.4 Fosfátová skla a jejich vlastnosti.....	26
1.4.1 Fosfátová skla obsahující měď .....	28
1.5 Ramanova spektroskopie .....	29
1.6 Infračervená spektroskopie .....	30
1.7 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a EDX analýza .....	30
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	31
2.1 Příprava a syntéza studovaných vzorků .....	31
2.2 Úprava vzorků pro analýzu .....	32
2.3 Charakterizace připravených vzorků.....	33
2.3.1 Stanovení hustoty vzorků.....	33
2.3.2 Měření optických vlastností pomocí UV-VIS spektroskopie .....	33
2.3.3 Měření závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti na teplotě .....	33
2.3.4 Měření Ramanových spekter .....	34
2.3.5 Měření infračervených spekter .....	34
2.3.6 Skenovací elektronová mikroskopie a EDX analýza.....	34
3 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	35
3.1 Hustota a vzhled připravených materiálů .....	35
3.2 Optická propustnost.....	36
3.3 Stejnosměrná elektrická vodivost.....	39



3.4	Ramanova spektroskopie.....	40
3.5	Infračervená spektroskopie.....	43
3.6	EDX analýza vytvořených kovových útvarů.....	45
	ZÁVĚR.....	46
	POUŽITÁ LITERATURA.....	47

## SEZNAM ILUSTRACÍ

<b>Obrázek 1</b> Plošné zobrazení struktury krystalického (a) a amorfního-skelného (b) $\text{SiO}_2$ [5].	13
<b>Obrázek 2</b> Transformační diagram závislosti objemu taveniny na teplotě popisující vznik skla a krystalické látky z taveniny [3].	15
<b>Obrázek 3</b> Model amorfního polovodiče, tenká plná čára zobrazuje krystalovou strukturu; silnější čárkovaná znázorňuje amorfni strukturu [9].	18
<b>Obrázek 4</b> Urbachova hrana, závislost absorpčního koeficientu amorfni látek na energii fotonu [10].	21
<b>Obrázek 5</b> Redoxní faktory některých průmyslově využívaných sloučenin [22].	26
<b>Obrázek 6</b> Porovnání strukturních skupin $Q^3$ , $Q^2$ , $Q^1$ a $Q^0$ tvořících strukturu fosfátových skel; (a) zobrazení tvaru v prostoru, (b) zobrazení chemické struktury.	26
<b>Obrázek 7</b> Zobrazení Stokesova a anti-Stokesova posunu Ramanova spektra spolu s energetickými přechody [30].	29
<b>Obrázek 8</b> Interakce elektronů se vzorkem [31].	30
<b>Obrázek 9</b> Naměřená spektrální závislost optické propustnosti v rozmezí 190-1100 nm pro studované vzorky $20\text{PbO}-x\text{CuO}-(40-x)\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ .	37
<b>Obrázek 10</b> Spektrální závislost KAH u složení $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).	38
<b>Obrázek 11</b> Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti studovaných skel.	39
<b>Obrázek 12</b> Naměřená Ramanova spektra připravených materiálů.	41
<b>Obrázek 13</b> Příklad rozkladu naměřeného Ramanova spektra vzorku o složení $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).	42
<b>Obrázek 14</b> Naměřená infračervená spektra připravených materiálů.	44
<b>Obrázek 15</b> Příklad rozkladu naměřeného IR spektra vzorku o složení $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).	44

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b> Použité chemikálie a jejich vlastnosti.	31
<b>Tabulka 2</b> Experimentální hodnoty hustoty a vzhled připravených skel.	36
<b>Tabulka 3</b> Experimentální optická šířka zakázaného pásu $E_g^{\text{opt}}$ pro $\log \alpha = 2$ .	38
<b>Tabulka 4</b> Naměřené parametry stejnoměrné elektrické vodivosti pro studované vzorky.	40
<b>Tabulka 5</b> Polohy nalézáných Ramanových pásů ve fosfátových sklech a jejich přiřazení ke strukturním celkům [32].	41

## **SEZNAM ZKRATEK**

ATR – nástavec pro měření zeslabené totální reflexe

DC – stejnosměrná voltametrie

DTA – diferenciální termická analýza

DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie

EDX – energiově disperzní rentgenový analyzátor

IR (IČ) spektroskopie – spektroskopie v infračervené oblasti

KAH – krátkovlnná absorpční hrana

NMR – nukleární magnetická rezonance

SEM – skenovací elektronový mikroskop

SW voltametrie – „square wave“ voltametrie

TMA – termomechanická analýza

UV/VIS spektroskopie – spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti

XPS – fotoelektronová spektroskopie

## ÚVOD

Anorganická skla patří k materiálům známým lidstvu již od starého Egypta. Postupem času se technologie výroby zdokonalovala spolu se získáváním čistších chemikálií a s pochopením chemické struktury látek. Díky nově získaným poznatkům o chemické struktuře došlo k vývoji různých typů složení skel nepostradatelných pro mnohé současné aplikace. V dnešní době sklo nezastupuje pouze stavební či užitkový materiál, ale používá se i pro speciální aplikace [1].

Jedním z typů těchto speciálních skel jsou skla fosfátová. Jejich výhodou je nízká teplota tavení, vysoký koeficient tepelné roztažnosti, nízká viskozita taveniny či propustnost v UV oblasti. Přidávky dalších oxidů do matrice výrazně snižují jejich hygroskopičnost a ovlivňují i další vlastnosti, přičemž dělají z těchto skel velmi perspektivní materiály využívané např. v optice, elektrotechnice, biomedicíně, zemědělství atd. Fosfátová skla s obsahem polyvalentních prvků jsou v současnosti zkoumána pro možné využití v oblasti optických filtrů a laserů [2].

Při výrobě/přípravě skel může v tavenině docházet k přenosu elektronů z jedné složky na druhou. Jedná se o reakce oxidačně-redukční, tzv. redoxní, jež jsou podmíněny obsahem polyvalentních prvků. Nastolená rovnováha ovlivňuje vlastnosti taveniny i finálního produktu a umožňuje tak např. barvení či odbarvování skel, změnu elektrických a mechanických vlastností aj.

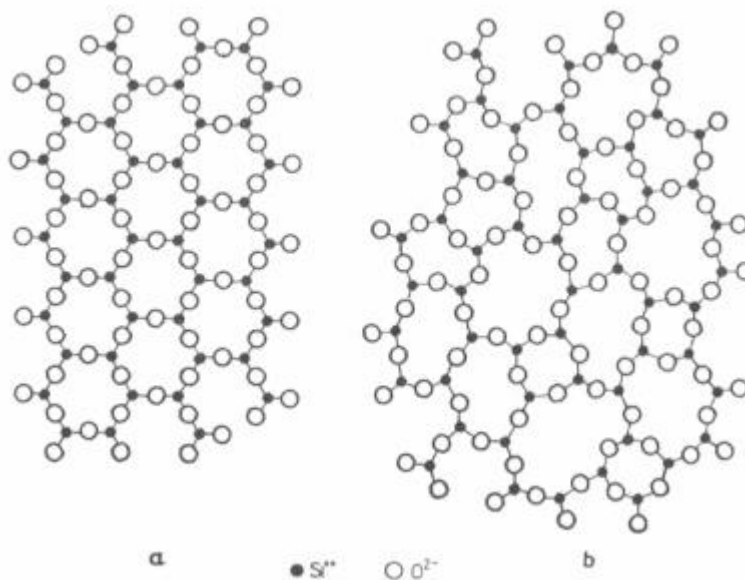
Motivací této práce byla příprava fotochromních skel, u kterých se pro zvýšení citlivosti používá  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Samotná práce se zabývá využitím vybraných redoxních podmínek v laboratorním měřítku na systému skel  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ . Zaměřuje se na studium změny vlastností a charakterizaci připravených fosfátových skel s obsahem mědi v závislosti na přidaných redukčních činidlech (aktivní uhlí, práškové Fe, uvolňovaný  $\text{NH}_3$ ), popř. atmosféře pece.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Amorfni pevné látky

Pevné látky mají obecně nestlačitelný charakter a, nepůsobí-li na látku vnější síla, také stálý tvar. Na základě vnitřního strukturního uspořádání se rozdělují na dvě základní skupiny. Jedná se o látky krystalické a látky amorfni, nekystalické. Krystalické látky se projevují pravidelným uspořádáním struktury do tzv. krystalických mřížek a jsou tedy uskupeny na krátkou i dlouhou vzdálenost. Naopak amorfni látky, taktéž nazývané skelné, disponují pouze krátkodosahovým vnitřním uspořádáním a postrádají tedy uspořádanost na velkou vzdálenost<sup>1</sup> [3]. Z energetického hlediska je výhodnější krystalické uspořádání pevných látek z důvodu nižší energie systému, i proto je pro většinu pevných látek častější. Další rozdíl můžeme sledovat ve fyzikálních vlastnostech. Zatímco amorfni látky jsou izotropní, tedy jejich fyzikální vlastnosti nezávisí na směru zkoumání, krystalické látky vykazují anizotropní vlastnosti [4].

Rozdíl mezi strukturou krystalickou a amorfni je znázorněn na obrázku 1 příkladem struktury  $\text{SiO}_2$  [5].



**Obrázek 1** Plošné zobrazení struktury krystalického (a) a amorfniho-skelného (b)  $\text{SiO}_2$  [5].

Amorfni látky lze chápat jako podchlazené kapaliny, vznikající např. rychlým ochlazením taveniny, kdy v krátkém čase nedochází k uspořádání částic do krystalové mřížky. Typickým

<sup>1</sup> Pojmem „velká vzdálenost“ se zde označuje délka převyšující řádově rozměr strukturních jednotek.

příkladem této definice amorfních látek je právě sklo. Vždy se jedná o stav nestabilní, jinak nazývaný metastabilní, z kterého má amorfní látka tendenci, např. za zvýšení teplot, přecházet do stabilního, krystalického stavu. Tato krystalizace může probíhat i pozvolně a dlouhodobě.

Na rozdíl od krystalických látek, které mají přesně definovaný bod tání, amorfní látky měknou v určitých teplotních rozmezích. To je zapříčiněno rozdílnými délkami vazeb ve struktuře a měknutí je proto možné chápat jako jakožto pozvolné přerušování nejslabších vazeb [4].

Nekrystalické pevné látky lze dělit na několik druhů a to na:

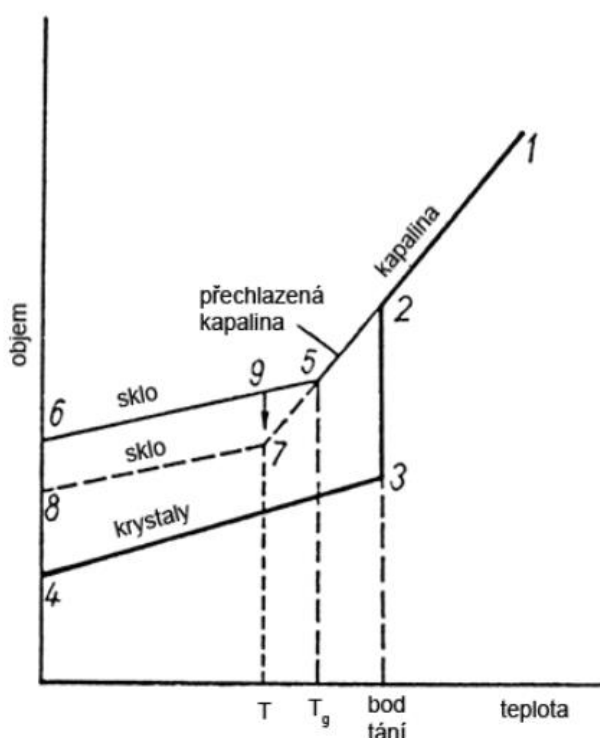
- skla,
- gely,
- amorfní pevné látky a prášky,
- amorfní tenké vrstvy.

Skla vznikají prudkým ochlazením roztavených sklotvorných složek takovým způsobem, aby nedošlo k vytvoření krystalické struktury. Gely vznikají metodou sol-gel, kde dochází k homogenizaci výchozích složek ve formě roztoku, jejich převedení na sol-gel a následně na gel. Produkt se poté podle potřeby vysušuje. Takto vzniklé vysušené gely disponují vlastnosti blízkými vlastnostem amorfních prášků či skel. Amorfní pevné látky a prášky vznikají z pevných látek působením vnějších sil, a to například deformacemi jako je drcení a mletí či ozařováním ionty. Amorfní tenké vrstvy se nejčastěji získávají napařováním či naprašováním na daný materiál, další zajímavou metodou může být i molekulární epitaxe [6].

### 1.1.1 Skla

Jak již bylo uvedeno výše, skla se řadí do kategorie pevných nekystalických látek, které vznikají ochlazením taveniny takovou rychlostí, aby nedošlo ke krystalizaci. Amorfní látka vzniká, pokud je rychlost chlazení taveniny vyšší než rychlost nukleace a současně růst krystalů. Ohřejeme-li takto vzniklou amorfní látku na teplotu tání, dojde při postupném snižování teploty k pozvolnému snižování měrného objemu oproti původní tavenině. Jestliže je ale rychlost chlazení nedostatečná, může dojít k zakrystalizování taveniny, což je charakteristické skokovou změnou měrného objemu při teplotě tání. Tento stav je z termodynamického pohledu nerovnovážený (metastabilní), jelikož disponuje vyšší hodnotou Gibbsovy energie a vyšší mírou neuspořádanosti částic.

Ilustrativní závislost objemu na teplotě pro látku schopnou tvořit amorfní i krystalický materiál je uvedena na obrázku 2 [3].



**Obrázek 2** Transformační diagram závislosti objemu taveniny na teplotě popisující vznik skla a krystalické látky z taveniny [3].

Spojnice bodů 1-4 (na Obrázku 2) popisuje vznik krystalické látky z taveniny. Bod 1 označuje taveninu zahřátou nad teplotu tání ( $T_t$ ). V bodě 2 dochází k ochlazení na bod tání. Dalším ochlazením pod bod tání dochází k tuhnutí taveniny, to je doprovázeno skokovým

snížením objemu vlivem krystalizace a v grafu je označeno bodem 3. Bod číslo 4 označuje objem vzniklých krystalů po úplném zchlazení taveniny (na okolní teplotu).

Postup vzniku skelné látky je v Obrázku 2 naznačen body 1, 2, 5, 6 pro rychlé chlazení, resp. body 1, 2, 7, 8 pro pomalejší chlazení. Zde ke krystalizaci v bodě tuhnutí nedochází, objem se plynule snižuje do bodu 5 a látka se viskozitou jeví jako pevná. Do dosažení tohoto bodu lze taveninu-sklovinu označit za přechlazenou kapalinu. Dalším ochlazováním pod teplotu  $T_g$  dochází k plynulému snižování objemu až na hodnotu vyznačenou bodem 6, vzniká sklo. Bod 5 je nazýván teplotou skelné transformace ( $T_g$ ), často je označován obdobně jako teplota skelného přechodu (z anglického „glass-transition temperature“), teplota viskózního toku ( $T_f$ ) či teplota zesklenní. Tato hodnota nepatří do termodynamických veličin, proto se nejedná o konstantu. Závisí zejména na chemickém složení a rychlosti chlazení taveniny. Reálně je teplota skelného přechodu  $T_g$  definována jako teplota, při níž je dosaženo viskozity cca  $10^{13}$  Pa.s (přesněji interval  $10^{12}$  až  $10^{15}$  Pa.s), naopak teplota viskózního toku  $T_f$  se využívá jako parametr v teorii relaxace skel.

Z obrázku 2 si lze povšimnout, že ochladíme-li taveninu rychle, vzniklé sklo má vyšší hodnotu  $T_g$  než sklo připravené pomalejším chlazením. Tento rozdíl je zapříčiněn právě relaxací materiálu, lepším uspořádáním atomů ve struktuře vznikajícího skla [3, 5].

Teplota skelné transformace se běžně stanovuje dilatometricky (termomechanická analýza – TMA), nebo pomocí diferenciální termické analýzy (DTA) či diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).

Skla můžeme v základu rozdělit na organická (polymery) a anorganická [7].

Anorganická skla se dále rozdělují podle chemického složení na:

- i. Prvková skla – obsahují pouze atomy stejného prvku (S, Se, P, C aj.); příprava těchto skel je podle druhu prvku závislá na rychlosti chlazení, lze proto připravit i skla kovová.
- ii. Oxidická skla – jedná se o nejširší skupinu skel, základem je hlavní sklotvorný oxid, který má schopnost tvořit v kapalném stavu síť a řetězit se; od hlavních sklotvorných oxidů se odvozují třídy, např.: křemičitanová ( $\text{SiO}_2$ ), fosfátová ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), boritá ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) atd.; často skla obsahují více sklotvorných oxidů zároveň – asi nejznámější skupinou je třída boritokřemičitá (boritosilikátová). Vedle sklotvorného oxidu skla často obsahují



modifikující přísady ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ...), které upravují fyzikálně-chemické vlastnosti skel.

- iii. Speciální skla – do této skupiny patří především třída chalkogenidových skel tvořená hlavně prvky 16. skupiny periodické tabulky prvků, výjimkou jsou prvky kyslík a polonium. Dále to jsou skla halogenidová.

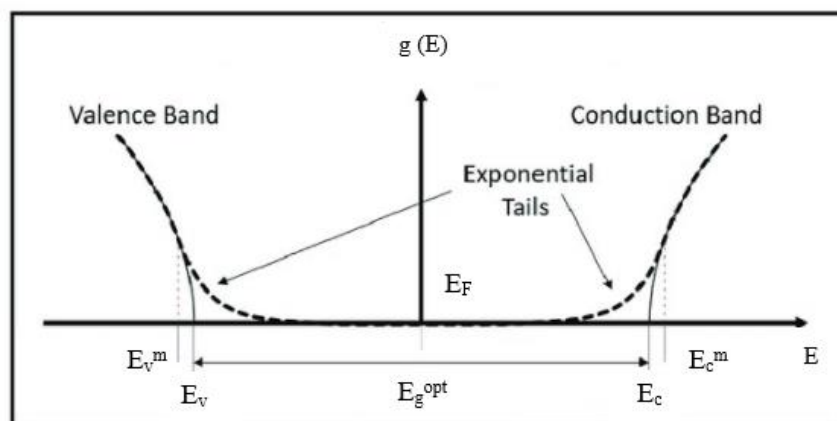
## 1.2 Optické a elektrické vlastnosti skel

### 1.2.1 Pásový model amorfních látek

Teorie pásového modelu popisuje elektrické vlastnosti a chování materiálů. Energetické pásy zde znázorňují dovolené energetické hladiny elektronů, přičemž mezi těmito dovolenými pásy leží oblast pásů zakázaných energií (anglicky „gap“). Spodní níže položené pásy jsou úzké a obsahují silně vázané elektrony, oproti tomu ve vrchních dovolených pásech leží slabě vázané elektrony, přičemž tyto pásy mají největší šířku. Energetické hladiny ve spodních valenčních pásech jsou plně zaplněné elektrony, vrchní hladiny jsou zaplněné buď zcela, či z poloviny. Vedení proudu pak zajišťují pouze elektrony v neúplně zaplněném páse a o elektrických vlastnostech látky rozhoduje právě velikost zakázaného pásu energií.

V krystalických látkách mají dovolené pásy ostré ohraničení, a proto tyto látky disponují rovnoměrným umístěním elektronů. Pravděpodobnost výskytu elektronů je na každém místě identická, elektrony jsou tedy delokalizované [8].

V amorfních látkách se setkáváme s neuspořádanou strukturou na dlouhou vzdálenost, což vede k nerovnoměrnému rozložení zakázaného pásu. V blízkosti zakázaného pásu vybíhají z valenčního a vodivostního pásu chvosty lokalizovaných elektronových stavů zakázaného pásu. Dochází k rozmazání okrajů valenčního a vodivostního pásu z důvodu vysoké koncentrace těchto lokalizovaných elektronových stavů. Naopak nejnižší hustota lokalizovaných stavů se objevuje v oblasti Fermiho hladiny a způsobuje překryv pásů. Tuto skutečnost popisuje obrázek 3 [9].



**Obrázek 3** Model amorfního polovodiče, tenká plná čára zobrazuje krystalovou strukturu; silnější čárkovaná znázorňuje amorfni strukturu [9].

$E_V, E_C$  – hranice lokalizovaných stavů valenčního a vodivostního pásu;  $E_V^m, E_C^m$  – mobility hrany;  $E_F$  – Fermiho hladina;  $E_g^{opt}$  – optická šířka zakázaného pásu;  $g(E)$  – hustota stavů.

## 1.2.2 Elektrické vlastnosti

Většina skel za normálních podmínek vykazuje vysoký elektrický odpor a nízké elektrické ztráty. Jedná se tedy převážně o izolanty, jejichž elektrické vlastnosti lze upravit dle potřeby a využití, a to především změnou chemického složení či tepelnou úpravou. Skla mohou vést elektrický proud prostřednictvím elektronů a iontů.

Pokud je vodivost způsobena migrací iontů, tedy nositelů náboje, jedná se o vodivost s transportem hmoty zvanou iontová vodivost. Ta se projevuje především přidavky alkalických kationtů, jenž mají ve skle vysokou pohyblivost. Řídící silou je zde vkládané elektrické pole.

Vedle iontové vodivosti se setkáváme s vodivostí elektronovou, bez transportu hmoty, jež je podmíněna přítomností přechodných kovů ve dvou oxidačních stavech. Vodivost je zde realizována přeskoky elektronů mezi neúplně zaplněnými valenčními orbitaly iontů prvků, které se ve sklovině vyskytují v rozdílných oxidačních stavech, např.  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{OCu}^{\text{II}} \longleftrightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{OCu}^{\text{I}}$ . Elektronová vodivost je proto závislá na poměru koncentrace iontů s nižším valenčním stavem ku celkové koncentraci iontů přechodného prvku  $C = \text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{celk}}$ . Nejvyšší hodnoty elektronové vodivosti proto teoreticky můžeme dosáhnout při molárním poměru obou oxidačních stavů kolem 1:1, což odpovídá poměru  $C = 0,5$ .

Oba typy vodivostí se mohou vyskytovat současně, avšak u většiny látek je jedna z těchto vodivostí dominantní.

Elektrická vodivost závisí na teplotě exponenciálně. S rostoucí teplotou u skel klesá měrný odpor a díky tomu elektrická vodivost roste. To se popisuje pomocí Arrheniova vztahu. [1]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-E_a/k_B T)} \quad (1)$$

kde  $\sigma$  představuje specifickou stejnosměrnou elektrickou vodivost,  $\sigma_0$  je před-exponenciální faktor,  $E_a$  je aktivační energie elektrické vodivosti,  $k_B$  je Boltzmanova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.

### 1.2.3 Optické vlastnosti

Absence vnitřních vazeb na dlouhou vzdálenost je zodpovědná za optické i mechanické vlastnosti, mezi které patří průhlednost, křehkost, tuhost, lomové chování aj. Oxidická skla jsou využívána hlavně pro své výborné optické vlastnosti, především pro vysokou propustnost pro záření o vlnových délkách od ultrafialové oblasti přes viditelnou až po infračervenou oblast. Optická propustnost daného skla závisí na jeho chemickém složení, struktuře a tepelné historii. Často se skelná matrice využívá jako nosné prostředí pro výrobu speciálních skel – např. fotosenzitivních, luminiscenčních aj.

Hlavními studovanými optickými vlastnostmi jsou absorpce, propustnost, ale i reflektivita či index lomu. Jedná se o lineární optické vlastnosti – tzn. lineárně závislé na koncentraci [8]. Při interakci vzorku skla se zářením dochází k mnoha různým optickým dějům:

- odrazu na rozhraní prostředí, odkud záření dopadá na povrch skla;
- lomu na rozhraní dvou prostředí lišících se indexem lomu;
- rozptylu na rozptylových centrech;
- dvojlomu v závislosti na struktuře a stupni izotropie;
- absorpci, neboli pohlcení záření, snižující intenzitu procházejícího záření po průchodu vzorkem;
- interferenci a polarizaci.

Celkovou dopadající intenzitu světelného toku lze velmi zjednodušeně zapsat jako součet intenzit odraženého, rozptýleného, pohlceného a prošlého záření:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_D + \Phi_A + \Phi_T \quad (2)$$

kde  $\Phi$  je intenzita toku dopadajícího záření,  $\Phi_R$  je intenzita toku reflektovaného (odraženého) záření,  $\Phi_D$  značí intenzitu toku rozptýleného záření,  $\Phi_A$  je intenzitou toku absorbovaného (pohlčeného) záření a  $\Phi_T$  označuje intenzitu toku transmittovaného (prošlého) záření.

Zanedbáme-li některé méně důležité jevy (dvojlom, polarizaci aj.), jenž mohou nastat při kontaktu záření se sklem, lze vztah zjednodušit a přepsat pomocí příslušných optických koeficientů do tvaru:

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad (3)$$

kde  $\rho$  činitel odrazivosti,  $\alpha$  je činitel pohltivosti a  $\tau$  je činitel prostupu záření.

Absorpce je proces, kdy látka pohlcuje světelné záření. Tento děj se v materiálech řídí Lambert-Beerovým zákonem, který je definován vztahem:

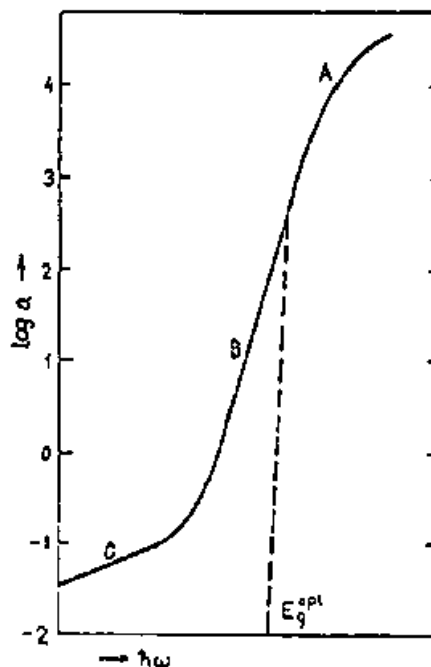
$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (4)$$

Ten popisuje změnu intenzity záření  $I$  z původní intenzity  $I_0$  po průchodu přes homogenní absorpční médium (studovaný vzorek). Tato změna je definována členem  $e^{-\alpha d}$ , kde absorpční koeficient  $\alpha$  charakterizuje prostředí a kde  $d$  je dráha procházejícího záření vzorkem. Pokud intenzitu záření nahradíme za absorbanci  $A$ , potom platí:

$$A = \alpha \cdot d \quad (5)$$

Oblast optické propustnosti je ohraničena krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou. Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) vzniká v důsledku prudkého vzrůstu absorpce a tedy i absorpčního koeficientu v úzkém rozmezí vlnových délek v závislosti na energii působícího záření a je způsobena přechodem elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Při absorpci tedy dochází ke změně energetického stavu, přičemž energie pohlčeného fotonu se rovná energetickému rozdílu obou stavů. U amorfních sklovitých látek nalzáme obvykle jiný tvar krátkovlnné absorpční hrany. Hodnota absorpčního koeficientu roste exponenciálně s energií dopadajících fotonů. Tato exponenciální absorpční hrana je schematicky znázorněna na obrázku 4. Exponenciální krátkovlnná absorpční hrana byla Taucem rozdělena na tři části (A, B a C). Část (A) krátkovlnné absorpční hrany je mocninnou částí a oblastí vysoké absorpce. Absorpční koeficient nabývá hodnot  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Část (B) krátkovlnné absorpční hrany je exponenciální částí navazující na mocninnou část A, a nazývá se Urbachova hrana. Hodnoty

absorpčního koeficientu jsou v intervalu  $1 < \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} < 10^4$ . Část (C) krátkovlnné absorpční hrany je navazující část na část (B) a pokračováním exponenciálního rozšíření. Hodnoty absorpčních koeficientů jsou nízké  $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$  [10].

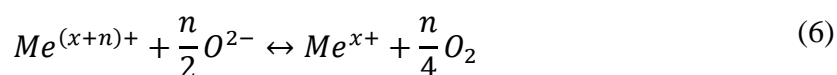


**Obrázek 4** Urbachova hrana, závislost absorpčního koeficientu amorfních látek na energii fotonu [10].

Pokud nelze využít měření UV/VIS spektroskopie, a to obvykle z důvodů špatně lešitelného materiálu, obsahu bublin a dalších nehomogenit, vysoké absorpce, velikosti vzorku atp., využívá se principu měření integrační koulí.

### 1.3 „Redox“ mechanismy využívané při syntéze skel

Obecně při těchto reakcích dochází k přenosu elektronů, a to jak mezi kationty stejného prvku, tak mezi kationty prvků rozdílných. Jedná se o kationty přechodných prvků, jež mají schopnost změny jejich mocenství z jednoho oxidačního stavu na jiný, přičemž dochází k jejich oxidaci či/a redukci. Ve většině případů působí také kyslík jakožto reaktant, jenž váže nebo poskytuje elektrony:



kde  $x$  označuje oxidační stav přechodného prvku,  $n$  představuje počet vyměněných elektronů při změně oxidačního stavu polyvalentního ionu.

Vzniklá rovnováha reakce  $K(T)$  je pak definována:

$$K(T) = \frac{a_{Me^{x+}} \cdot a_{O_2}^{n/4}}{a_{Me^{(x+n)+}} \cdot a_{O_2}^{-n/2}} \quad (7)$$

kde  $a_i$  představuje aktivity složek  $i$  umocněné na příslušné stechiometrické koeficienty.

Koncentrace přechodného prvku se předpokládá jako relativně nízká vůči koncentraci volného oxidového iontu, jehož aktivita je indikována optickou bazicitou taveniny. Proto se obecně uznává, že pro dané složení je tato aktivita oxidového aniontu při tavně neměnná. Naopak koncentrace přechodného prvku je většinou tak nízká, že lze v rovnici nahradit za aktivitu. Aktivita kyslíku lze poté zapsat jako fugacita, popř. parciální tlak. Rovnice lze poté upravit na tvar:

$$K(T) = \frac{[Me^{x+}] \cdot p_{O_2}^{n/4}}{[Me^{(x+n)+}]} \quad (8)$$

Z této rovnice vyplývá, že poměr redukované a oxidované složky  $[Me^{x+}]/[Me^{(x+n)+}]$  závisí při dané teplotě lineárně na parciálním tlaku kyslíku umocněném na podíl  $n/4$ . Tento rovnovážný stav reakce je silně závislý na teplotě a na chemickém složení skla. Rovnováha reakce je posunuta doprava se zvyšující se teplotou, tzn. na stranu redukovaného přechodného prvku. Výjimka může nastat v tavenině obsahující více než jeden polyvalentní prvek, kde může být reakce posunuta doleva na stranu oxidovaného prvku a to z důvodu oxidačního efektu ostatních polyvalentních iontů [11].

Redoxní potenciál rovnice (6) je popsán Nernstovou rovnicí, jenž po úpravě a zobecnění poskytuje vztah:

$$\log \frac{Red}{Ox} = A - \frac{B}{T} - C \cdot A - D \cdot \log f_{O_2} \quad (9)$$

jenž popisuje vliv závislosti fugacity kyslíku ( $f_{O_2}$ ), teploty ( $T$ ) roztavené taveniny a vliv optické bazicity ( $A$ ) na redoxním stavu multivalentních prvků v tavenině. Členy  $A$ ,  $B$ ,  $C$  jsou zobecněné parametry rovnice,  $D$  představuje poměr blízký  $n/4$  [12].

Při tavicím procesu dochází k chemickým reakcím mezi složkami vsázky. Častým výsledkem těchto reakcí je tvorba plynných složek ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), které se v tavenině mohou vyskytovat ve formě bublin či fyzikálně a chemicky rozpuštěné. Rozpustnost plynů je silně závislá na struktuře skla. Fyzikálně rozpuštěné plyny si lze představit jakožto molekuly plynů vyplňující „díry“ ve struktuře skla, přičemž se zvyšující se velikostí částic plynu rozpustnost v tavenině/skle klesá. Větší množství plynů je ve skle rozpuštěno chemicky, což je zapříčiněno interakcí plynů, přesněji kyslíku, s polyvalentním prvkem a vznikem kyslíku ve formě  $\text{O}^{2-}$ . Chemická rozpustnost je silně ovlivňována teplotou. Se zvyšující se teplotou obecně dochází ke snižování množství rozpuštěných chemicky vázaných plynů, tzn. snižuje se obsah vázaného kyslíku v tavenině. To má dopad na zvyšování poměru redukované a oxidované formy polyvalentního prvku se zvyšující se teplotou tavení [11].

Vzniklá rovnováha polyvalentních iontů ve výsledném skle je tedy závislá na chemickém složení taveniny, optické bazicitě, maximální teplotě tavby, parciálním tlaku kyslíku, popřípadě i parciálním tlaku vody. Pro určení nastolené rovnováhy se využívají elektrochemické (kyslíkové senzory, SW voltametrie) či optické metody měřené in situ v tavenině. Taktéž lze stanovit oxidační stav polyvalentních prvků pomocí spektrofotometrických analýz či redoxní titrace (potenciometrie, polarografie). Bohužel výsledky těchto metod někdy nemusí být ve shodě, což může být zapříčiněno rozdílností analytických metod a podmínek [11].

Oxidačně redukční mechanismy se využívají při výrobě, respektive samotné tavbě, skel z důvodů nastolení oxidačně-redukční rovnováhy, která produkuje v tavenině a výsledném produktu specifické vlastnosti. Mezi nejčastější využití redoxních reakcí patří chemické čerění a barvení či odbarvování skel. Chemické čerění je založeno na oxidačně-redukčních reakcích, kdy se do taveniny přidávají oxidovadla (např.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nebo oxidy polyvalentních prvků), jež napomáhají z taveniny odstranit plyny a zlepšují tak optické a mechanické vlastnosti vzniklého skla [1, 11].

Příčinou vzniku zbarvení skel jsou vnitřní přechody mezi energetickými hladinami 3d a 4f, kterými právě přechodné kovy disponují. Splněnou podmínkou musí být, že tyto ionty mají neúplně zaplněné vnější orbitály umístěné ve vzdálenosti tak, že energetický rozdíl odpovídá viditelné oblasti spektra. Zbarvení absorbovaného záření pak závisí na poměru mezi redukovanou a oxidovanou složkou přechodného prvku a na jeho koordinaci, přičemž koordinace je silně závislá na aktivitě volných oxidových aniontů a tedy i na chemickém složení. Absorpce bývá způsobena samotným rozpuštěným iontem ( $\text{Fe}^{3+}$ ), kombinací

rozpuštěných iontů ( $\text{Fe}^{3+}/\text{S}^{2-}$ ), ale také obsahem nanočástic a koloidních částic (především známé jsou nanočástice zlata tvořící červené zbarvení skel). Skelná matrice je v podstatě rozpouštědlo pro ionty kovů, přičemž je známo, že získaná spektra odpovídají spektrům vodných roztoků [1].

Dochází-li k absorpci v UV části spektra, nedochází ke vzniku zbarvení, avšak tato skla mají své speciální využití díky filtraci UV záření a ochraně materiálů před fotodegradací a to především v automobilovém průmyslu. Na obdobném principu se využívá i filtrace tepelného záření – tzv. determální skla.

Odbarvování skel patří mezi další velmi důležitou oblast využití redoxních podmínek. Získávají se tak skla čirá, bez zbarvení, důležitá především pro optické účely. Při odbarvování skel převážně od nejobvyklejších iontů železa se využívá převedení intenzivněji zbarveného  $\text{Fe}^{2+}$  na slabší chromofor  $\text{Fe}^{3+}$ , nebo maskování přídavkem selenu [13].

Pro regulaci barvy a barvení skel se využívají řízené oxidačně redukční mechanismy, tzn. přídavky oxidovadel či redukovadel, redoxní atmosféra a další [1, 14]. Velmi zajímavým principem oxidace nebo redukce je využití elektrolýzy v tavenině jakožto zdroje elektronů [15].

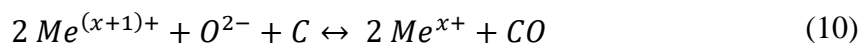
### 1.3.1 Optická bazicita

Optická bazicita vyjadřuje schopnost poskytnout negativní náboj, což souvisí s koncentrací volných oxidových iontů. Experimentálně byla odvozena a počítána z posunu s-p spekter indikačního iontu  $\text{Pb}^{2+}$ , jelikož v důsledku donorových vlastností  $\text{O}^{2-}$  iontů dochází ve sklech k posunu absorpčního maxima v UV oblasti. Teoreticky lze vypočítat z tabelovaných parametrů oxidů tvořících systém a z jejich stechiometrie. Bazicita skel ovlivňuje poměr mezi oxidovanou a redukovanou formou multivalentních prvků a to tak, že s rostoucí bazicitou roste koncentrace oxidované formy. Popřípadě může ovlivňovat i konfiguraci iontů, což může mít dopad na zbarvení skla nehledě na nezměněný oxidační stav iontu. Například s rostoucí bazicitou dochází ke změně konfigurace  $\text{Co}^{2+}$  z oktaedrické na tetraedrickou, což je doprovázeno změnou zbarvení skla z růžového na modré. Tohoto principu se využívá při indikaci optické bazicity skelných systémů [11, 16, 17]. Samotná fosfátová skla mají přitom obdobnou optickou bazicitu jako voda [1].



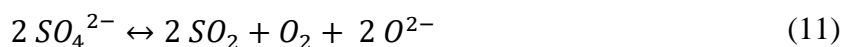
### 1.3.2 Redoxní činidla a podmínky využívané při syntéze skel

Pro nastolení redoxních podmínek se v praxi využívá přídavků redoxních činidel, použití redoxní či inertní atmosféry či kombinace obojího. Mezi často využívaná redukční činidla patří sloučeniny uhlíku jako jsou grafit, koks a dokonce i cukr, jež mají tu výhodu, že při tepelném rozkladu poskytují plynný  $\text{CO}_2$ , popř.  $\text{CO}$ , jenž z taveniny uniká a neovlivňuje tak chemické složení [18]:



Dále mezi hojně využívané redukovačla patří  $\text{As}_2\text{O}_3$ , sulfidy, fosfidy, nitridy, karbidy (především kovů) a kovové/polokovové prvky Al, Fe, Si, které mají v tavenině snahu se oxidovat. Tyto látky reagují s kyslíkem vázaným či rozpuštěným v tavenině a ochuzují ji tak o kyslík, čímž dochází k převedení polyvalentních iontů na redukované formy. Nevýhodou některých těchto sloučenin může být nechtěné ovlivnění chemického složení skel, zabarvení taveniny, vnik nehomogenit a bublin [19]. Redukční vlivy má i atmosféra použitá při tavbě. Při redukčních tavbách se často využívá atmosféra inertního plynu (nejčastěji N, Ar) pro zamezení oxidace vzdušným kyslíkem spolu s přídavky plynů s redukčními účinky jako jsou vodík, amoniak či oxid uhelnatý.

Silné oxidační činidla jako jsou např. peroxid vodíku, manganistany či chloristany nemohou být při tavbě použity, jelikož se rozkládají při nízkých teplotách daleko před teplotou tavení. Pro oxidaci v tavenině se proto využívají hlavně oxidy polyvalentních prvků  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , dále alkalické dusičnany a sírany. Tyto sloučeniny dodávají do taveniny kyslík a zvyšují tak parciální tlak kyslíku [1, 15, 20]. Příkladem může být rozklad síranů za tvorby plynného kyslíku a oxidových iontů, viz rovnice 11:



Pro silikátová skla bylo odvozeno tzv. „batch redox number“ (redoxní číslo vsázky; v některých zdrojích také „carbon number“), podle něhož lze z chemického složení skla a redoxního faktoru vypočítat a charakterizovat rovnováhu mezi redukujícími a oxidujícími složkami ve vsázce. Čím vyšší je jeho hodnota, tím má vsázka vyšší parciální tlak (fugacitu) kyslíku, což indikuje oxidované sklo, a naopak [19, 21]. Nevýhodou však je, že hodnota tohoto redoxního čísla nezohledňuje dobu tavby, maximální teplotu tavení, typ pece, atmosféru pece aj., i když mohou mít značný vliv na výsledný oxidační stav produktu. Na obrázku 5 jsou uvedena některá v průmyslu využívaná oxidovačla/redukovačla s jejich redoxními faktory.

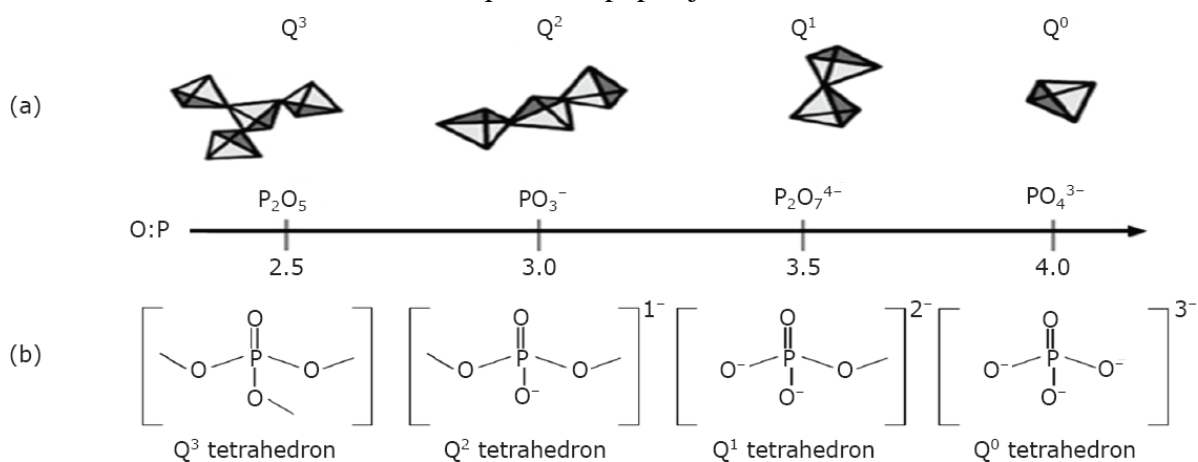
$R_{\text{batch}} = \sum R_i G_i$ Gi = weight of component used per 2000 kg of sand	redox factor $R_i$
<b>Oxidizing components</b>	
Sodium sulfate	+ 0.67
Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	+ 0.56
Anhydrous gypsum ( $\text{CaSO}_4$ )	+ 0.70
Barite ( $\text{BaSO}_4$ )	+ 0.40
Sodium nitrate	+ 0.32
Manganese dioxide	+ 1.09
Iron (III) oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	+ 0.25
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	+ 0.19
<b>Reducing components</b>	
Carbon	- 6.70
Cokes 85 % C	- 5.70
Iron sulfide ( $\text{FeS}$ )	- 1.60
Pyrite ( $\text{FeS}_2$ )	- 1.20
Fluorspar ( $\text{CaF}_2$ )	- 0.10
Arsenic oxide ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )	- 0.93
Blast furnace slag	- 0.071 till - 0.09
Mellite 40 (iron aluminum silicate)	- 0.10

**Obrázek 5** Redoxní faktory některých průmyslově využívaných sloučenin [22].

## 1.4 Fosfátová skla a jejich vlastnosti

Tato skla patří do kategorie oxidických skel. Hlavní sklotvorným oxidem je v tomto případě oxid fosforečný, který tvoří trojrozměrnou polymerní síť skla. Oxid fosforečný neboli  $\text{P}_2\text{O}_5$  se skládá ze čtyřstěnnů fosfátových aniontů  $\text{PO}_4$ . Tyto fosfátové tetraedry spojuje přemosťující kyslík s atomem fosforu, zatímco čtyřstěn vytváří vazby P-O-P se sousedními čtyřstěny a vytváří tak síť. Je známo, že skelná síť může být tvořena čtyřmi typy strukturních jednotek, které odlišuje především povaha vázaného kyslíku.

Strukturní zobrazení těchto uspořádání popisuje obrázek 6 [23].



**Obrázek 6** Porovnání strukturních skupin  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  a  $Q^0$  tvořících strukturu fosfátových skel; (a) zobrazení tvaru v prostoru, (b) zobrazení chemické struktury.

Na obrázku 6 si můžeme povšimnout značení těchto struktur. V těchto strukturních jednotkách se rozlišují tři typy atomů kyslíku a to:

- i. můstkový kyslík vazby P-O-P,
- ii. nemůstkový kyslík vazby P-O- a
- iii. kyslík s delokalizovanou  $\pi$  vazbou („dvojnou vazbou“) P=O.

Přičemž na základě počtu můstkových kyslíků lze tyto strukturní celky značit označením  $Q^n$ , kde  $n$  je rovno právě jejich počtu. Z toho vyplývá, že strukturní skupina  $Q^3$  má 3 větvičí kyslíky a odpovídá proto větvení sítě – jedná se tedy o maximální zesíťení struktury materiálu. Tomu odpovídá čistý skelný oxid fosforečný.  $Q^2$  má dva můstkové atomy kyslíku a proto zde nedochází k větvení struktury.  $Q^1$  má pouze jeden můstkový atom kyslíku a jedná se proto o koncovou strukturní skupinu.  $Q^0$  je orthofosfátovým aniontem bez vlastnictví můstkových kyslíků.

Přidávky modifikujících oxidů do fosfátové sítě dochází k posunu těchto strukturních jednotek od  $Q^3$  (pro čistý  $P_2O_5$ ) přes  $Q^2$ ,  $Q^1$  až po  $Q^0$ . Z hlediska poměru  $xM_2O/(1-x)P_2O_5$  proto můžeme fosfáty členit do čtyř skupin [24]:

- ultrafosfáty – obsah modifikujících oxidů v rozmezí  $x = 0,0 - 0,5$ ; zastoupení  $Q^3$  a  $Q^2$  strukturních jednotek;
- metafosfáty – obsah modifikujících oxidů přibližně  $x = 0,5$ ; zastoupení pouze  $Q^2$  strukturních jednotek;
- polyfosfáty – obsah modifikujících oxidů  $x > 0,5$ ; zastoupení strukturních jednotek  $Q^2$  a  $Q^1$ ;
- orthofosfáty – obsah modifikujících oxidů  $x = 0,75$ ; zastoupení  $Q^0$  strukturních celků.

Velkou nevýhodou těchto skel tvořených pouze oxidem fosforečným je ovšem jejich těkavá povaha a špatná chemická odolnost, a to z důvodu silně hygroskopických vlastností, které však lze potlačit přidávkou modifikujících oxidů. Naopak výhodou je nízká teplota měknutí a syntézy, vysoký koeficient tepelné roztažnosti a nízká hodnota viskozity taveniny. Začlenění kovových iontů (často v podobě oxidů kovových prvků) do struktury výrazně zlepšuje chemickou odolnost, jelikož dochází ke vzniku silných vazeb mezi P-O-M (kde M = kationt

kovového prvku), které mohou být vysoce odolné vůči hydrataci (přidavky  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) a většinou i podporují nárůst teploty skelné transformace  $T_g$  [23, 24].

Modifikovaná fosfátová skla se využívají pro optické účely (čočky laserů dopované neodymem, optická vlákna), zátavy skla ke kovu, ale i pro další speciální aplikace (biomedicína – využívání kontrolovatelných biokompatibilních degradačních profilů v řádech hodin až dnů v závislosti na složení; těsnění sklo-kov z důvodu vysoké tepelné roztažnosti; pozvolné zásobení rostlin živinami) [5, 23].

### 1.4.1 Fosfátová skla obsahující měď

Měď zaujímá ve skle především roli modifikátoru fosfátové struktury. Zvyšováním obsahu mědi ve skelné matici dochází k postupnému nahrazování třídimenzionálních  $Q^3$  jednotek za metafosfátové  $Q^2$  jednotky tvořící řetězovou strukturu, tzn. dochází k depolymerizaci skelné sítě. Tato skutečnost vychází z výsledků Ramanovy a infračervené spektroskopie, rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) i MAS-NMR. Formování kovalentních vazeb P-O-Cu je u polyfosfátových skel snazší než u metafosfátových. Nahrazení CuO za  $\text{Na}_2\text{O}$  v polyfosfátové matici způsobí, že současně část CuO funguje jako modifikátor sítě a zbytek působí síťotvorně [26]. V metafosfátových sklech působí CuO primárně jako modifikátor, dochází k depolymerizaci sítě až do bodu, dokud nejsou spotřebovány všechna  $Q^2$  centra, zbytek CuO se ve sklech bohatých na měď chová síťotvorně [25, 27].

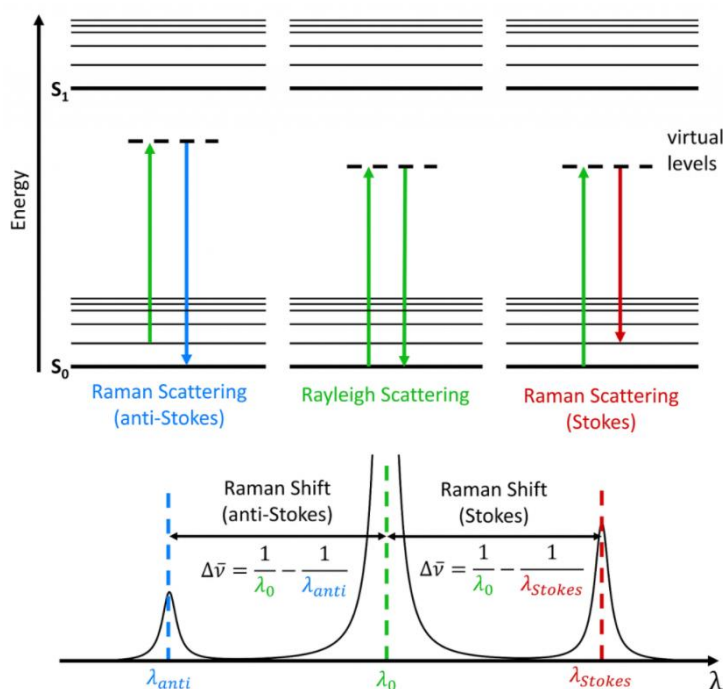
Z pohledu optických vlastností přídavky mědi do fosfátových skel způsobují vznik absorpčního pásu ve viditelné oblasti a zvyšují iontové elektrické vlastnosti skel. Redukcí modře zbarvených skel obsahujících  $\text{Cu}^{2+}$  chromofor dochází ke změně zbarvení na zelené. Tato změna je vyvolána v důsledku tvorby  $\text{Cu}^+$  iontů, jenž jsou sice bezbarvé, ale v kombinaci s  $\text{Cu}^{2+}$  poskytují zelené zbarvení skel. Poměr mezi  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$  je závislý na chemickém složení skel a termální historii (na teplotě a čase tavení) [15, 27]. Popř. může docházet ke vzniku koloidních částic  $\text{Cu}^0$ , které způsobí oranžové zbarvení.

Z literatury [28] vyplývá, že u zásaditých silikátových skel dochází k posunu barvy do modré, přičemž do zelené posouvají barvu kyselé oxidy ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) a sloučeniny (chloridy). Barevné rozdíly lze najít i v porovnání krystalické struktury téže látky, kde krystal  $\text{CuO-B}_2\text{O}_3$  je modrý, avšak skelná forma je zelená. Z toho lze usoudit, že sklon k pravidelnému uspořádání přeje zbarvení modrému, neuspořádanost zelenému.

## 1.5 Ramanova spektroskopie

Při rozptylu monochromatického záření vzorkem dochází k dvěma typům srážek a to srážkám elastickým a neelastickým. Většina srážek je elastická, přičemž při těchto srážkách dochází ke vzniku Rayleighova rozptylu, jenž nemění rotačně-vibrační stav molekul a tudíž je pro tuto analýzu nedůležitý.

Udává se, že pouze 1 z  $10^8$  fotonů je rozptýlen vlivem Ramanova efektu, jenž vzniká díky nepružným srážkám. Tento rozptyl vede ke vzniku záření o jiných vlnových délkách, než disponuje působící záření a je právě zodpovědný za změnu vibračních a rotačních stavů molekul. Neelastické srážky se dále dělí podle důsledného efektu. Buď dochází účinkem fotonu k vybuzení elektronu na vyšší energetickou hladinu, což je doprovázeno zvýšením vibračně rotační energie molekuly a ztrátou části energie fotonu, vzniká záření s vyšší vlnovou délkou (Stokes). Naopak dojde-li k interakci fotonu s elektrony ve vyšším vibračním stavu, foton si odebere část rotačně vibrační energie z molekuly. Následuje deexcitace elektronu z původní vyšší vibrační hladiny na hladinu nižší, přičemž vzniklé záření má nižší vlnovou délku (anti-Stokes). Grafická ilustrace vzniku Ramanova záření je zobrazena na obrázku 7. Ramanova spektra se měří jako intenzita toku rozptýleného záření na příslušném vlnočtu použitého záření. Intenzita vznikajících pásů je závislá na schopnosti polarizovatelnosti molekuly a nejintenzivnější pásy v tomto případě přísluší vibracím nepolárních vazeb [29].



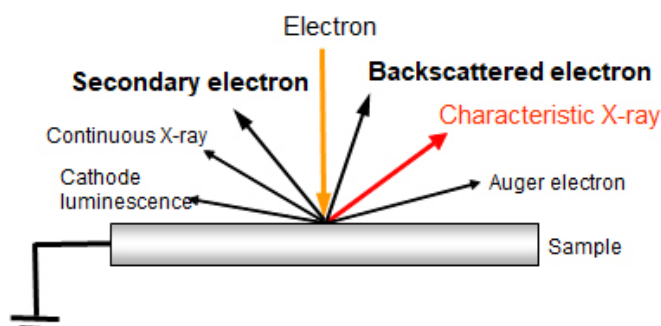
**Obrázek 7** Zobrazení Stokesova a anti-Stokesova posunu Ramanova spektra spolu s energetickými přechody [30].

## 1.6 Infračervená spektroskopie

Tato technika slouží pro sledování vibračních a rotačních přechodů v molekulách. Nutnou podmínkou této metody je, že musí docházet ke změně dipól momentu molekuly. Intenzita sledovaných infračervených absorpčních spekter je poté úměrná velikosti změny dipólového momentu, proto nejintenzivnější pásy můžeme sledovat právě u polárních látek. Frekvence vibrací je závislá na hmotnosti vibrujících atomů a pevnosti vazeb mezi nimi. Při ozáření vzorku infračerveným zářením může docházet ke vzniku dvou typů vibrací a to valenčním (stretching), kde dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti, a deformačním (bending), kde dochází ke změně vazebných úhlů. Tato metoda má největší význam při identifikaci organických látek. Velkou výhodou je možnost měření vzorků ve všech skupenských stavech a nedestruktivnost [29].

## 1.7 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a EDX analýza

Metoda je založena na interakci emitovaného svazku elektronů se vzorkem, kdy vzniká několik typů elektronů a záření – viz obrázek 8.



**Obrázek 8** Interakce elektronů se vzorkem [31].

Jako detektor zde slouží energiově disperzní analyzátor (EDX), který zpracovává emitované rentgenové záření, jenž vzniká jako produkt nepružných srážek při pronikání primárních elektronů hmotou vzorku. V emitovaném spektru se nacházejí čáry, odpovídající přechodům elektronů mezi jednotlivými hladinami. Čáry utváří píky s maximy při určitých energiích, jež jsou pro každý prvek charakteristické bez ohledu na chemickou vazbu. Metoda slouží k určování kvalitativního i kvantitativního složení povrchu vzorku [29].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava a syntéza studovaných vzorků

Tato práce se zabývala účinkem redukčních činidel na vlastnosti systému 20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Při přípravě studovaných skel byly využity chemikálie o vysoké a přesně definované čistotě. Případné příměsi by mohly mít negativní vliv na charakterizaci vzorků. Použité chemikálie a jejich vlastnosti, popřípadě výrobce, jsou uvedeny v tabulce 1.

*Tabulka 1 Použité chemikálie a jejich vlastnosti*

Chemikálie	$M_r$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_t$ (°C)	Čistota (%)	Vzhled	Výrobce
PbO	223,19	9,53	886	99,0	žlutý prášek	Fluka
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170,48	2,51	620	98,0	modré krystaly	Lach:ner
ZnO	81,39	5,61	2248	99,9	bílý prášek	Lach:ner
85% o-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97,99	1,69	-	85,0	nažloutlá kapalina	Penta
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	115,03	1,80	190	99,9	bílé krystaly	Acros Organics

$M_r$  – molární hmotnost;  $\rho$  – hustota;  $T_t$  – teplota tání.

Celkem bylo připraveno 6 vzorků o chemickém složení:

20PbO–40ZnO–40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	virgin
20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	virgin
20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	+ 4,25 hm.% aktivní uhlí
20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	+ 8,5 hm.% aktivní uhlí
20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	+ 0,5 hm.% Fe v redukční atm. C
20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	virgin

Zdrojem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> byla u pěti vzorků kyselina trihydrogenfosforečná, u jednoho dihydrogenfosforečnan amonný. Pro přípravu vzorků byly použity 20 g navážky v korundových kelímcích. Na analytických vahách Sartorius CP124S bylo naváženo předem vypočtené množství všech komponent, které byly v korundovém kelímku zhomogenizovány.

U vzorků s obsahem zředěné kyseliny fosforečné byla provedena dehydratace na keramické plotně značky Bibby HC500 při 50–120 °C. Po odpaření kapalné fáze byly vzorky přeneseny do pece zahřáté na 500 °C, přičemž po temperaci byla teplota zvýšena na 900 °C. Při této teplotě se do třech navážek nadávkovalo potřebné množství redukčních činidel. Teplota byla dále zvyšována u všech vzorků až na 1000–1100 °C v závislosti na chemickém složení navážek. Po důkladném protavení a zhmogenizování byla tavenina odlita v temperační peci a temperována při 400 °C zhruba 24 hodin. Následně byly vzorky ochlazeny na laboratorní teplotu. Všechny připravené vzorky vykazovaly skelný charakter, ve vzorku redukovaném přídavkem železa v redukční atmosféře uhlíku však došlo k vyloučení kovové kuličky, která byla dále zkoumána pomocí SEM s EDX analyzátozem.

Vzorky byly uchovávány v Petriho miskách pro zamezení znečištění a kontaminace. U takto připravených objemových vzorků byla nejprve stanovena hustota Archimédovou metodou. Dále byly z objemových vzorků připraveny vzorky pro měření UV/VIS optické propustnosti, Ramanovy spektroskopie, IR spektroskopie a pro měření stejnosměrné elektrické vodivosti.

## 2.2 Úprava vzorků pro analýzu

Ze všech připravených objemových vzorků byly dále připraveny vzorky vhodné pro danou analýzu. Nejprve bylo nutné objemové vzorky nařezat na požadované velikosti na řezačce s použitím diamantového kotouče. Nařezané obdélníčky o velikosti stran mezi 5 – 10 mm byly poté zbrušeny za mokra na brusném papíře o hrubosti 320 na planparalelní destičky o tloušťce okolo 1 mm.

Pro získání optických vzorků pro měření UV/VIS a Ramanových spekter byly destičky ještě vyleštěny, taktéž za mokra, na jemném leštícím papírovém kotouči o zrnitosti 4000.

Pro měření stejnosměrné elektronové vodivosti metodou DC postačovaly pouze zbrušené planparalelní destičky bez vyleštění, důležité však bylo, aby vzorek byl tenký a planparalelní. Na vzorek byl následně nanesen po obou stranách vodivý grafitový lak a hrany se pro jistotu zbrusily na brusném papíře tak, aby oba kontakty nebyly ve spojení přes povrch vzorku.

Pro měření infračervených spekter byla použita metoda KBr tablet, jež je popsána dále v kapitole 2.3.5.



## 2.3 Charakterizace připravených vzorků

### 2.3.1 Stanovení hustoty vzorků

Hustota syntetizovaných vzorků byla měřena Archimédovou metodou využívající hydrostatické síly, kdy se nejdříve zváží suchý vzorek a poté vzorek ponořený v kapalině, která slouží za referenční prostředí. Jako referenční kapalina byla zvolena destilovaná voda o přesně známé hustotě ( $\rho = 0,9982 \text{ g/cm}^3$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a vážení bylo uskutečňováno na analytických vahách značky Sartorius CP124S. Měření probíhalo tak, že zvážený odlitek vzorku o hmotnosti  $m_1$  byla zavěšena na tenkém měděném drátku na stojánek. Ponořením vzorku do destilované vody byla zjištěna hmotnost  $m_2$ . Hustoty vzorků se potom vypočítaly dle vztahu:

$$\rho = \frac{\rho_1 m_1}{m_1 - m_2}$$

Kde  $m_1$  je hmotnost suchého vzorku na vzduchu,  $m_2$  je hmotnost vzorku váženého v destilované vodě,  $\rho_1$  je hustota destilované vody a  $\rho$  je výsledná hustota vzorku skla.

### 2.3.2 Měření optických vlastností pomocí UV-VIS spektroskopie

U připravených optických vzorků byla změřena optická propustnost, popř. absorpce v závislosti na vlnové délce pomocí jednopaprskového spektrofotometru HP UV–VIS 8453, pracujícího v rozmezí vlnových délek 190–1100 nm. Z naměřených spekter byly dále určeny krátkovlnné absorpční hrany studovaných materiálů a vypočítány hodnoty optické šířky zakázaného pásu.

### 2.3.3 Měření závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti na teplotě

Grafitovým lakem nakontaktovaný vzorek byl ukotven mezi elektrody měřící sondy umístěné ve vakuově uzavřené cele. Vlastní měření teplotní závislosti elektrického odporu vzorků bylo započato při laboratorní teplotě a bylo přerušeno až po dosažení teploty na vzorku kolem  $315 \text{ }^\circ\text{C}$ . Z důvodu zamezení polarizace byla použita metoda volt-ampérové charakteristiky, kdy bylo na vzorek postupně vkládáno napětí: +3V; -3V; +2V; -2V; +1V; -1V. Pro měření elektrického odporu byl použit PICOAMMETER 6487 (Keithley, USA), teplota byla zaznamenávána MULTIMETREM 2000 (Keithley, USA), a data byla průběžně zaznamenávána programem LABVIEW.

### **2.3.4 Měření Ramanových spekter**

Ramanova spektra byla měřena na optických objemových vzorcích, respektive prášcích, za laboratorní teploty. Jako měřicí přístroj byl použit spektroskop Dimension P2 (Lambda Solution, USA) a pro měření byl zvolen zelený laser o vlnové délce 532 nm. Vlastní experimentální měření probíhalo při maximálním výkonu laseru mezi 10–20 mW rozsahem 10 skenů a s délkou expozice 2 s. Spektra byla snímána v rozsahu vlnočtů 60–3177  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.3.5 Měření infračervených spekter**

Pro změření infračervených spekter byly vyzkoušeny různé techniky měření. Měření optické propustnosti bylo vyzkoušeno na vyleštěných objemových vzorcích skel (tenkých v rozmezí 0,5 – 1,5 mm), měření reflektivity na vzorcích se zdrsňenou a začerněnou spodní stranou, měření s jednodrazovým ATR nástavcem a měření optické propustnosti na KBr tabletách. Technika měření pomocí KBr tablet poskytla použitelná spektra.

Tablety byly připraveny z jemně nadrceného prášku vzorku skla spolu s čistým práškovým KBr v poměru cca 1:66. Jako standart byla využita tableta samotného KBr. Ze vzorku byl připraven prášek drcením v achátové třecí misce, bylo odváženo přibližně 3 mg práškového vzorku. Toto množství bylo dále smíseno s 200 mg čistého KBr a zhomogenizováno třením v achátové misce. Navážky byly poté vylisovány na tablety za tlaku 7 barů po dobu 2 minut, přičemž takto zhotovené tablety byly měřeny na FTIR spektrometru Nicolet 6700. Měření bylo prováděno počtem 32 skenů a spektra byla zaznamenávána v rozsahu 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.3.6 Skenovací elektronová mikroskopie a EDX analýza**

K určení chemického složení dvou vytvořených kovových útvarů (jednoho ze systému 20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s přidavkem práškového železa jako redukovadla; druhého z fotochromního systému 60ZnO – 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s přidavky Ag, Cu, Cl, I) byl využit skenovací elektronový mikroskop JSM-5500LV (Jeol, Japonsko) s urychlovacím napětím 20 kV. Jako detektor posloužil mikroanalyzátor EDX IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10).

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Při pokusu o přípravu fosfátového fotochromního skla ( $60\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$  s příměsí  $\text{AgI}$  a  $\text{CuCl}_2$ ) byly použity redukční přísady křemíku s uhlíkem (v poměru 7:1). Výsledkem bylo vyloučení kovové kuličky stříbra (potvrzeno EDX analýzou).

V samotné této práci byly studovány účinky oxidačně-redukčních podmínek při laboratorní přípravě skel systému  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ . Jako redukční činidlo byl zvolen uhlík v podobě aktivního uhlí, jelikož jeho oxidací vznikal plynný  $\text{CO}_2$ . Dále bylo vyzkoušeno přidání jemně práškového železa za redukční atmosféry vytvořené přidávkou aktivního uhlí. Tato skla vycházela z kyseliny fosforečné jakožto zdroje  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Pro porovnání byl také připraven vzorek, jehož zdrojem  $\text{P}_2\text{O}_5$  byl dihydrogenfosforečnan amonný. Tato látka se při zahřívání rozkládá za vzniku kyseliny fosforečné ( $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ) a plynného amoniaku, jenž má v tavenině redukční účinky.

Na připravených objemových vzorcích byla měřena a studována:

- a) hustota,
- b) optická propustnost a krátkovlnná absorpční hrana,
- c) teplotní závislost stejnoměrné elektrické vodivosti,
- d) struktura skel pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie,
- e) složení vytvořených kovových útvarů pomocí EDX.

#### 3.1 Hustota a vzhled připravených materiálů

Hustoty připravených transparentních sklovitých vzorků byly stanoveny Archimédovou metodou postupem popsaným v experimentální části. Stanovené hodnoty hustot a vzhled připravených vzorků jsou uvedeny v tabulce 2.

*Tabulka 2 Experimentální hodnoty hustoty a vzhled připravených skel*

Chemické složení (mol %)				Zdroj P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Redukční činidlo	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Vzhled vzorků
PbO	CuO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
20	0	40	40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	---	4,13	čiré bezbarvé
20	2,5	37,5	40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	---	4,05	světle-modré
20	2,5	37,5	40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,2 hm % C	4,03	zeleno-modré
20	2,5	37,5	40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8,5 hm % C	4,05	zelené
20	2,5	37,5	40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 hm % Fe + C	4,10	zeleno-šedé
20	2,5	37,5	40	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	uvolňovaný NH <sub>3</sub>	4,07	zeleno-modré

Jako výchozí složení bylo zvoleno sklo systému 20PbO–40ZnO–40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, které je čiré bezbarvé a je odolné vůči vzdušné vlhkosti. Z tabulky 2 vyplývá, že hustota výchozí matrice je nepatrně vyšší než hustoty skel s přídavkem „mědi“, kde CuCl<sub>2</sub> (M = 134,45 g/mol) nahrazuje ZnO (M = 81,38 g/mol). To je zřejmě způsobeno rozkladem CuCl<sub>2</sub> za vysoké teploty a únikem chlóru z taveniny (potvrzeno čichovou zkouškou při tavně) za vzniku CuO (M = 79,545 g/mol). U vzorků s přídavkem uhlíku lze předpokládat snížení obsahu kyslíku v tavenině, jelikož dochází k jeho oxidaci na plynný CO, respektive CO<sub>2</sub>. V tomto případě se zjištěné změny hustoty pohybují na hranici chyby stanovení hustoty. To platí také pro vzorky s 2,5 mol. % CuO připravené z H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Přídavek 0,1 g Fe do 20 g navážky se zřejmě vestavěl do intersticiálních poloh struktury a tím dále zvýšil hustotu.

Hustota (jinak řečeno měrná hmotnost) definuje hmotnost dané látky v jednotkovém objemu. Je závislá na molární hmotnosti a struktuře látky, která je zde studována pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie.

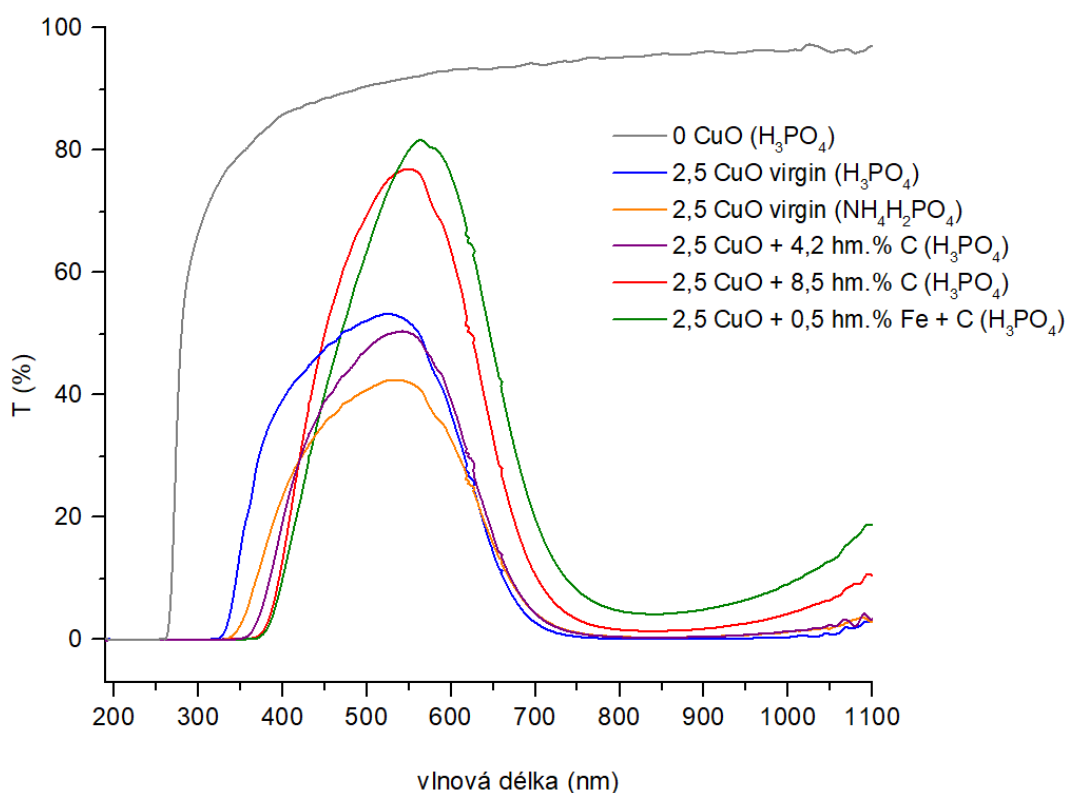
### 3.2 Optická propustnost

Pozornost u těchto studovaných skel byla věnována jejich optickým vlastnostem v oblasti krátkovlnné absorpční hrany (KAH) a změně transmitance v závislosti na vlnové délce z důvodu přídavku iontů mědi do výchozí matrice a následné redukci. Na tenkých vyleštěných vzorcích připravených metodou popsanou v experimentální části byla měřena spektrální závislost optické propustnosti (*T*) při laboratorní teplotě v rozsahu vlnových délek

190–1100 nm. Z naměřených dat byly poté stanoveny experimentální hodnoty optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{\text{opt}}$ .

Připravené vzorky se tloušťkou  $d$  pohybovaly v rozsahu  $\sim 1\text{--}1,4$  mm. Zabarvení vzorků připravených z  $\text{H}_3\text{PO}_4$  jakožto zdroje  $\text{P}_2\text{O}_5$  bylo od bezbarvého čirého (vzorek o složení  $20\text{PbO}\text{--}40\text{ZnO}\text{--}40\text{P}_2\text{O}_5$ ), přidavkem „mědi“ došlo ke vzniku světle modrého zabarvení, přičemž zvyšováním redukčního prostředí docházelo k posunu zabarvení do zelené. Zelenomodrý vzhled byl pozorován u vzorku připraveného z  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Modré zbarvení je spojeno s absorpčním pásem  $\text{Cu}^{2+}$  ve vodných roztocích ležícím ve viditelné oblasti spektra při cca 800 nm. U připravených vzorků byl sledován posun krátkovlnné absorpční hrany (KAH) přibližně od hodnoty 320 nm (vzorek  $20\text{PbO}\text{--}2,5\text{CuO}\text{--}37,5\text{ZnO}\text{--}40\text{P}_2\text{O}_5$  připravený z  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) do hodnoty 370 nm (vzorek redukovaný železem v redukční atm.).

Závislost naměřených spekter transmittance na vlnové délce je zobrazena na obrázku 9.



**Obrázek 9** Naměřená spektrální závislost optické propustnosti v rozmezí 190-1100 nm pro studované vzorky  $20\text{PbO}\text{--}x\text{CuO}\text{--}(40\text{--}x)\text{ZnO}\text{--}40\text{P}_2\text{O}_5$

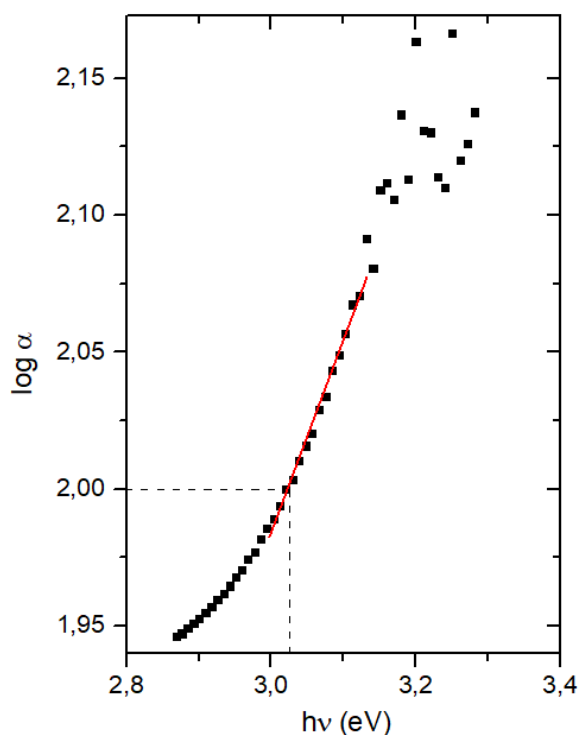
Optické šířky zakázaných pásů byly vypočítány pro každý vzorek z lineární části KAH naměřených spekter pro  $\log \alpha = 2$  podle závislosti  $\log \alpha$  vs.  $h\nu$ . Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3. Nejvyšší hodnotu  $E_g^{\text{opt}}$  má vzorek bez obsahu „mědi“. Přidavkem „iontů mědi“

dochází ke snížení této hodnoty ze 3,43 eV na 3,02 eV. Hodnota dále klesá v závislosti na použitém redukčním prostředí až k  $E_g^{opt} = 2,48$  eV. Oxidy mědi ve skle způsobují vznik absorpčních center a posunují tak KAH k vyšším vlnovým délkám. Mírný posun krátkovlnné absorpční hrany je také patrný, porovnáme-li vzorek připravený z  $H_3PO_4$  a z  $NH_4H_2PO_4$ . Obecně platí, že ze změny polohy a směrnice KAH lze usuzovat na vzájemnou souvislost chemického složení a optické šířky zakázaného pásu.

**Tabulka 3** Experimentální optická šířka zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  pro  $\log \alpha = 2$

Chemické složení (mol %)				Zdroj $P_2O_5$	Redukční činidlo	$E_g^{opt}$ (eV) exp.
PbO	CuO	ZnO	$P_2O_5$			
20	0	40	40	$H_3PO_4$	---	3,43
20	2,5	37,5	40	$H_3PO_4$	---	3,02
20	2,5	37,5	40	$H_3PO_4$	4,2 hm % C	2,77
20	2,5	37,5	40	$H_3PO_4$	8,5 hm % C	2,51
20	2,5	37,5	40	$H_3PO_4$	0,5 hm % Fe + C	2,48
20	2,5	37,5	40	$NH_4H_2PO_4$	uvolňovaný $NH_3$	2,72

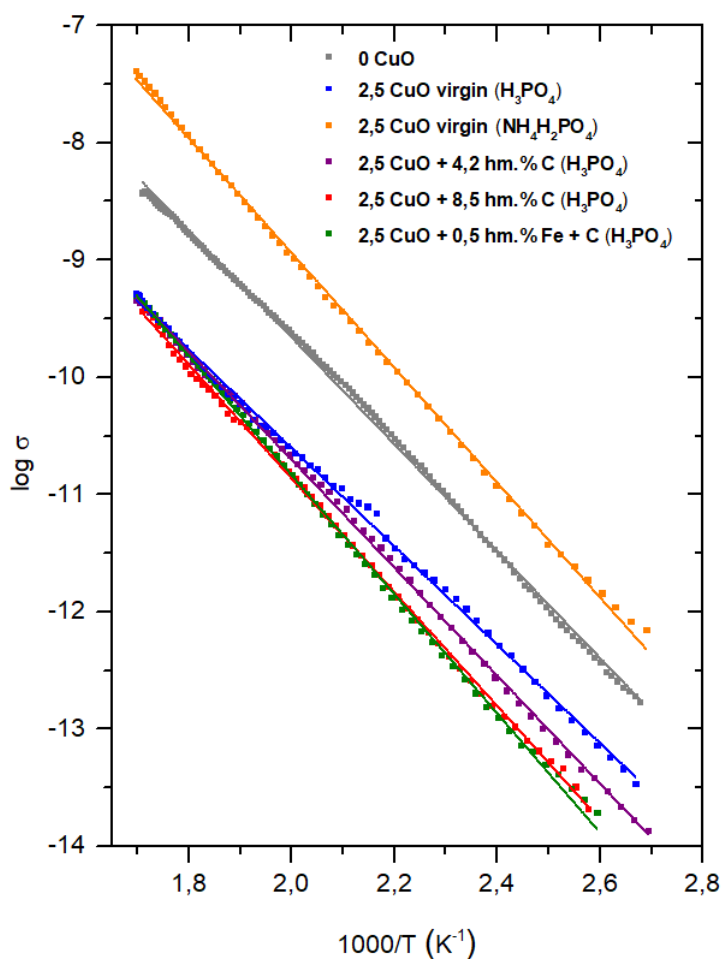
Na obrázku 10 je znázorněno stanovení optické šířky zakázaného pásu pro  $\log \alpha = 2$ .



**Obrázek 10** Spektrální závislost KAH u složení 20PbO-2,5CuO-37,5ZnO-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $H_3PO_4$ )

### 3.3 Stejnosemřná elektrická vodivost

Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti byla změřena na objemových vzorcích postupem popsaném v experimentální části. Naměřené závislosti jsou zobrazeny na obrázku 11. Tuto závislost lze popsat pomocí Arrheniovy rovnice (rovnice 1), z níž byly určeny hodnoty aktivační energie elektrické vodivosti  $E_a$  a hodnoty předexponenciálního faktoru  $\sigma_0$  (v rozmezí teplot 100–300 °C), jež jsou uvedeny v tabulce 4.



**Obrázek 11** Teplotní závislost stejnosměrné elektrické vodivosti studovaných skel

Z naměřených hodnot v tabulce 4 vyplývá, že nahrazením 2,5 mol. % ZnO za CuO došlo ke snížení aktivační energie z hodnoty 0,90 eV (20PbO–40ZnO–40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na 0,83 eV (20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Tato změna je zřejmě vyvolána změnou struktury původního složení přidávkem „mědi“ do původní matrice. Se zvyšujícím se redukčním prostředím dochází k růstu  $E_a$  až k hodnotě 1 eV. Dochází tedy ke zvyšování potřebné aktivační energie, ale i hodnot předexponenciálního faktoru („koncentraci“ nositelů proudu). Tento jev však neodpovídá předpokladu vzniku Cu<sup>+</sup> iontů redukcí Cu<sup>2+</sup>. Důvodem by mohlo být, že

v tavenině nedochází k redukci za vzniku měďných kationtů, ale dochází pouze k ochuzení taveniny o kyslík, popř. dochází pouze ke změně koordinace  $\text{Cu}^{2+}$  iontů. V případě vzorku připraveného z  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  došlo ke zvýšení aktivační energie v podobné míře, jako u vzorku redukovaného 8,5 hm. % C. Dále je zde patrná vyšší elektrická vodivost (cca o jeden řád) a o tři řády vyšší hodnota předexponenciálního faktoru v porovnání se vzorkem připraveným z  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Je obecně známo, že zastoupení přechodných prvků, ve dvou různých oxidačních stavech, zvyšuje elektronovou vodivost ve skle, což z hlediska stejnosměrné vodivosti ukazuje na vzorek připravený z  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

**Tabulka 4** Naměřené parametry stejnoměrné elektrické vodivosti pro studované vzorky

Chemické složení (mol %)				Zdroj $\text{P}_2\text{O}_5$	Redukční činidlo	$E_a$ (eV)	$\sigma_0$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
PbO	CuO	ZnO	$\text{P}_2\text{O}_5$				
20	0	40	40	$\text{H}_3\text{PO}_4$	---	0,90	0,284
20	2,5	37,5	40	$\text{H}_3\text{PO}_4$	---	0,83	0,006
20	2,5	37,5	40	$\text{H}_3\text{PO}_4$	4,2 hm % C	0,91	0,032
20	2,5	37,5	40	$\text{H}_3\text{PO}_4$	8,5 hm % C	0,96	0,069
20	2,5	37,5	40	$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,5 hm % Fe + C	1,00	0,212
20	2,5	37,5	40	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	uvolňovaný $\text{NH}_3$	0,97	6,902

### 3.4 Ramanova spektroskopie

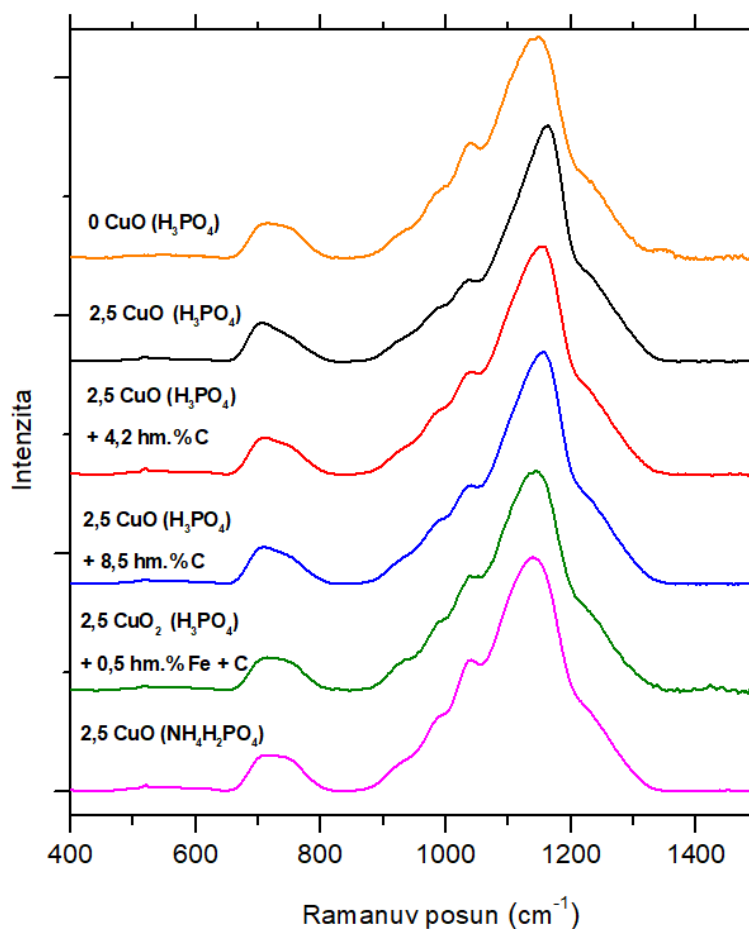
Struktura fosfátových skel je závislá nejen na celkovém obsahu síťotvorného  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ale také na struktuře uspořádání  $\text{PO}_4$  tetraedrů. Tato struktura je popisována  $Q^n$  entitami, kde  $n$  definuje počet můstkových atomů kyslíku. Každá entita je charakterizována v Ramanově (a v infračerveném) spektru charakteristickým vlnočtem, přičemž přiřazení těchto pásů je uvedeno v tabulce 5.



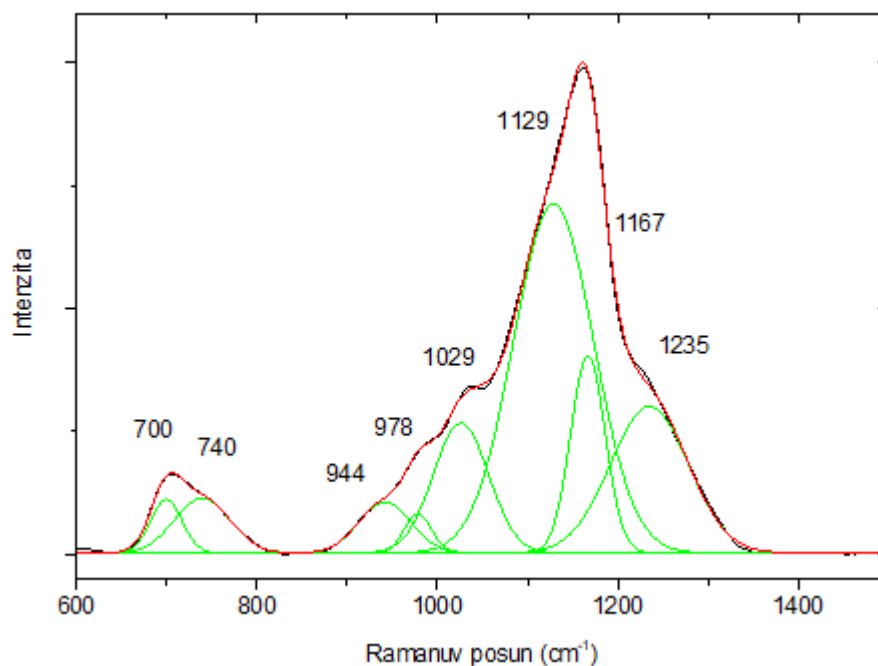
**Tabulka 5** Polohy nalezených Ramanových pásů ve fosfátových sklech a jejich přiřazení ke strukturním celkům [32].

Frekvence (cm <sup>-1</sup> )	Přiřazení pásů
~ 1280–1380	(P=O) ohybové vibrace, Q <sup>3</sup> celky
~ 1210–1260	(PO <sub>2</sub> ) <sub>as</sub> valenční vibrace, Q <sup>2</sup> celky
~ 1150–1210	(PO <sub>2</sub> ) <sub>s</sub> valenční vibrace, Q <sup>2</sup> celky
~ 1140	(P–O) <sup>-</sup> valenční vibrace, Q <sup>1</sup> koncové celky
~ 1020–1040	(PO <sub>3</sub> ) <sub>as</sub> koncové skupiny, Q <sup>1</sup> celky, důkaz (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>4-</sup>
~ 950–970	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> valenční vibrace, Q <sup>0</sup> celky
~ 790	(P–O–P) <sub>s</sub> valenční vibrace v krátkých řetězcích/kroužcích
~ 680–710	(P–O–P) <sub>s</sub> valenční vibrace, Q <sup>2</sup> celky

Naměřená Ramanova spektra v oblasti ~ 400–1500 cm<sup>-1</sup> jsou znázorněna na obrázku 12.



**Obrázek 12** Naměřená Ramanova spektra připravených materiálů



**Obrázek 13** Příklad rozkladu naměřeného Ramanova spektra vzorku o složení  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

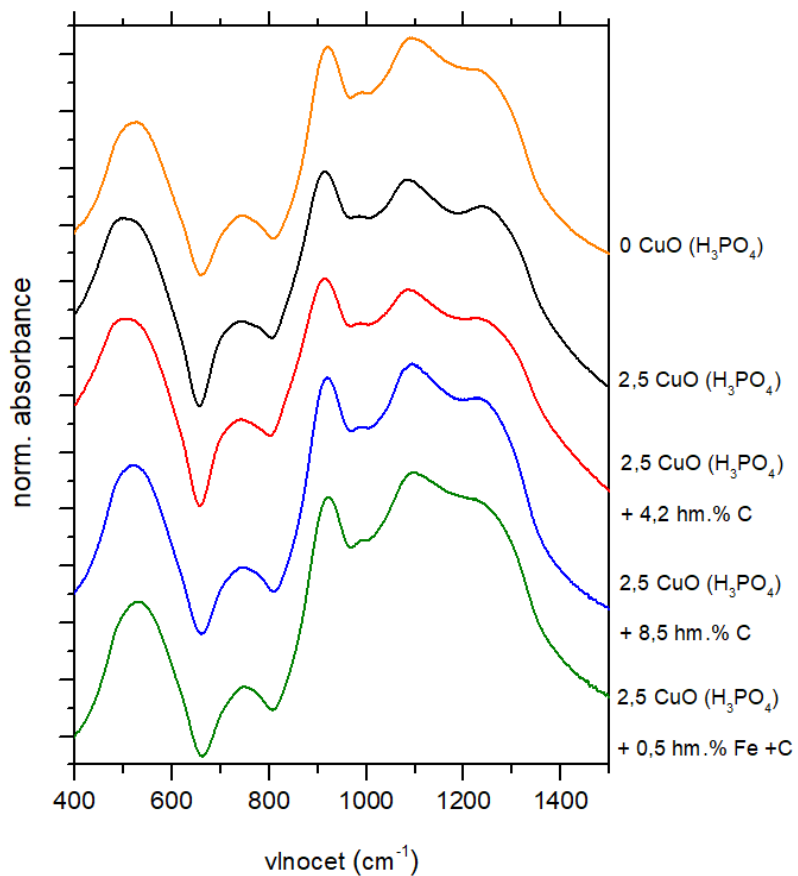
Na první pohled je patrné, že nedochází k významné změně. Pro všechny studované materiály nalzáme v oblasti  $\sim 900-1400\text{ cm}^{-1}$  intenzivní pásy charakteristické pro fosfátová skla, v oblasti  $\sim 650-800\text{ cm}^{-1}$  méně intenzivní avšak stále dominantní. Z rozkladu získaných spekter (viz obrázek 13) je patrné, že intenzita pásu při  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ , jež odpovídá symetrickým valenčním vibracím můstků  $(\text{P}-\text{O}-\text{P})_s$  spojujícím 2 tetraedry  $\text{Q}^2$ , postupně klesá s přidavkem redukčního činidla vůči původnímu složení skla. Tento pás se dále u vzorků s přidavky redukovadel rozšiřuje směrem k  $\nu \sim 740\text{ cm}^{-1}$  a pravděpodobně znázorňuje valenční vibrace  $(\text{P}-\text{O}-\text{P})_s$  v krátkých řetězcích či kruzích (spojení  $\text{Q}^1$  a  $\text{Q}^2$  entit). Pás při  $\nu \sim 944\text{ cm}^{-1}$  přidavkem redukčních činidel lehce vzrůstá, což by dokládalo vznik  $\text{PO}_4^{3-}$  útvarů příslušejícím  $\text{Q}^0$  entitám. Dále dochází k posunu z oblasti  $\nu \sim 978\text{ cm}^{-1}$  na hodnotu  $\sim 983\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti  $\nu \sim 1029\text{ cm}^{-1}$  dochází redukcí s uhlíkem, popř. železem k poměrně viditelnému nárůstu intenzity vibrační skupiny  $(\text{PO}_3)^{2-}_{as}$  tvořící  $\text{Q}^1$  celky. Další pás nacházíme u výchozího systému v oblasti  $\nu \sim 1167\text{ cm}^{-1}$ , přičemž přidavkem redukovadel dochází k jeho posunu k hodnotě  $\nu \sim 1158\text{ cm}^{-1}$ . Tento pás je tvořen valenčními vibracemi  $(\text{PO}_2)_s$   $\text{Q}^2$  celků. Poslední viditelný pás charakterizující vibrace  $(\text{PO}_2)_{as}$   $\text{Q}^2$  jednotek leží v oblasti  $\nu \sim 1235\text{ cm}^{-1}$ , přičemž přidavky redukčních činidel pás posouvají k hodnotám  $\nu \sim 1220\text{ cm}^{-1}$ . Vibrace  $(\text{P}=\text{O})$   $\text{Q}^3$  celků a vibrace  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  nebyly v Ramanových spektrech pozorovány.

Z naměřených Ramanových spekter vyplývá, že se zvyšujícím se redukčním prostředím při tavbě dochází k mírnému nárůstu jednotek  $Q^1$  a  $Q^0$  na úkor poklesu  $Q^2$  jednotek. To by mohlo znamenat mírný rozklad stávající fosfátové sítě

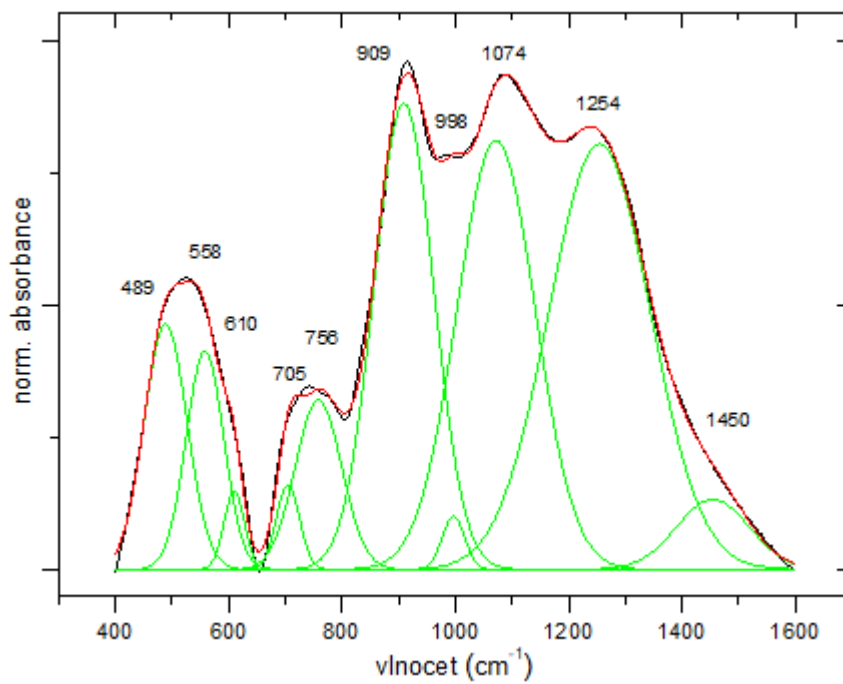
### 3.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra měřená metodou KBr tablet, popsanou v experimentální části, jsou uvedena na obrázku 14. Spektra všech vzorků vykazovala značnou podobnost. V těchto spektrech nacházíme pás v oblasti  $\nu \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  příslušející vibracím  $\text{P}=\text{O}$ , jehož intenzita přidavkem redukčních činidel klesá. Intenzita pásu  $\nu \sim 1254 \text{ cm}^{-1}$  oproti původnímu složení klesá, což znamená snížení vibrací  $(\text{PO}_2)_{\text{as}}$   $Q^2$  celků. Naopak dochází k nárůstu vibrací v oblasti kolem  $1074 \text{ cm}^{-1}$ , přičemž tento pás souvisí s asymetrickým valenčními vibracemi koncové skupiny  $(\text{PO}_3)^{2-}$ . Další pás charakteristický pro vibrace  $(\text{P}-\text{O})^-$  leží při  $\sim 998 \text{ cm}^{-1}$ , jeho intenzita nepatrně vzrůstá. Pás z oblasti  $\sim 909 \text{ cm}^{-1}$  se redukcí posouvá k vyššímu vlnočtu  $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ , přičemž jeho intenzita však klesá. Tento pás je spojován s vibracemi  $(\text{P}-\text{O}-\text{P})_{\text{as}}$ . Široký pás v oblasti mezi  $650-800 \text{ cm}^{-1}$  byl dekonvolucí rozdělen na dva pásy s maximy v oblastech kolem  $705$  a  $756 \text{ cm}^{-1}$ . U těchto pásů dochází redukcí ke snížení intenzity, což naznačuje snížení koncentrace můstkových vibrací  $(\text{P}-\text{O}-\text{P})_{\text{s}}$ . Z rozkladu spekter dále vyplývá, že oblast  $\sim 400-620 \text{ cm}^{-1}$  lze rozložit na 3 pásy. Tato oblast je spojena s vibracemi skupiny  $\text{PO}_4^{3-}$ , přičemž přidavkem redukovadel dochází k posunu těchto pásů k vyšším vlnočtům [28, 33].

Tyto skutečnosti poskytují oporu pro doplnění výsledků získaných Ramanovou spektroskopií. Lze tedy předpokládat vznik kratších útvarů ve struktuře ( $Q^1$  a  $Q^0$ ), což je důkazem mírné depolymerizace fosfátové sítě.



**Obrázek 14** Naměřená infračervená spektra připravených materiálů



**Obrázek 15** Příklad rozkladu naměřeného IR spektra vzorku o složení 20PbO–2,5CuO–37,5ZnO–40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

### 3.6 EDX analýza vytvořených kovových útvarů

V rámci této práce byly připraveny vzorky s vyredukovanou kovovou fází. Pro ověření složení vyredukovaných kovových fází byla využita elektronová skenovací mikroskopie s EDX analyzátozem. Bylo zjištěno, že u skla o složení  $60\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$  s fotochromními příměsemi stříbra a mědi došlo k vyloučení kovového stříbra. U skla o složení  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5 + 0,5 \text{ hm. \% Fe}$  došlo k vyloučení části mědi. Z analýzy povrchu skla vyplývá, že určitá část „mědi“ ve skle zůstala (1,8 mol. % CuO) což dokládá i výsledné zbarvení a měřená optická propustnost ve viditelné oblasti spektra.

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vyzkoušet redoxní tavbu v laboratorním měřítku. Ta byla prováděna na sklech o chemickém složení  $20\text{PbO}-2,5\text{CuO}-37,5\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$  redukčními činidly jako je práškové aktivní uhlí, práškové železo a amoniak uvolňovaný při syntéze z  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . U syntetizovaných skel byly dále stanoveny některé vybrané fyzikální vlastnosti.

Objemové vzorky byly připraveny syntézou z výchozích látek vysoké čistoty tavením v korundových kelímcích. Bylo připraveno celkem 6 vzorků, přičemž u 5 byla zdrojem  $\text{P}_2\text{O}_5$  kyselina fosforečná, u jednoho  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , jenž se při tavně rozkládal na  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $\text{NH}_3$ . Redukce byla prováděna na složeních s obsahem 2,5 mol. % CuO připravených z  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a to přidavkem: 4,2 hm. % C; 8,5 hm. % C; 0,5 hm. % Fe v redukční atmosféře uhlíku. Pro kontrolu byla provedena syntéza skla bez obsahu „mědi“ ( $20\text{PbO}-40\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ ). Všechny připravené materiály vykazovaly skelný charakter, avšak u vzorku s přidavkem železa došlo k vyloučení kovové fáze v podobě kuličky. EDX analýza této fáze potvrdila, že jde o vyredukovanou měď.

U objemových vzorků byla stanovena hustota. Sklo bez obsahu mědi vykazovalo vyšší hustotu ( $\rho = 4,13 \text{ g/cm}^3$ ) než skla „měď“ obsahující ( $\rho \sim 4,05 \text{ g/cm}^3$ ). Přídavek Fe jakožto redukčního činidla hustotu vzorku zvýšil ( $\rho = 4,10 \text{ g/cm}^3$ ). Struktura byla studována Ramanovou a infračervenou spektroskopií. Z naměřených spekter vyplývá, že účinkem redukčních činidel dochází k mírné depolymerizaci sítě poklesem  $Q^2$  a nárůstem  $Q^1$ ,  $Q^0$  jednotek. Na všech vzorcích ( $d \sim 1-1,5 \text{ mm}$ ) byla naměřena optická propustnost v UV-VIS oblasti a pomocí závislosti  $\log \alpha$  vs.  $h\nu$  pro  $\log \alpha = 2$  byly stanoveny hodnoty  $E_g^{opt}$ . Přídavkem redukovaadel byla sledována změna zabarvení ze světle modré na zelenou, což souviselo s posunem krátkovlnné absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám ( $E_g^{opt} \sim 3,6-3,24 \text{ eV}$ ). Obdobný posun byl taktéž sledován v práci [33], kde zvyšováním koncentrace  $\text{CuCl}_2$  v navážce dochází k podobnému posunu KAH u připravených skel. To nasvědčuje, že na změnu těchto optických vlastností má vliv nejenom koncentrace iontů mědi ve skle, ale i celkové chemické složení skla (zejména obsah kyslíku) a jeho struktura.

Z měření teplotní závislosti stejnosměrné elektrické vodivosti vyplývá, že u vzorků redukovaných uhlíkem, případně železem dochází zvyšováním redukčního prostředí ke snížení elektrické vodivosti, což je doprovázeno zvyšováním hodnoty aktivační energie v intervalu  $E_a \sim 0,83-1,00 \text{ eV}$ . Sklo připravené z  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  vykazuje o jeden řád vyšší elektrickou vodivost a o tři řády vyšší hodnotu předexponenciálního faktoru oproti vzorku připravenému z  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . To může být způsobeno přítomností iontů mědi v obou oxidačních stavech  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] MUSGRAVES, J. David, Juejun HU a Laurent CALVEZ. *Springer Handbook of Glass*. Switzerland: Springer, Cham. 2019, ISBN 978-3-319-93726-7.
- [2] ABOULFOTOH, N., Y. ELBASHAR, M. IBRAHEM a M. ELOKR. *Characterization of copper doped phosphate glasses for optical applications*. *Ceramics International*. 2014, 40(7), 10395-10399.
- [3] FANDERLÍK, Milota. *Struktura skel: pomocná kniha pro střední průmyslové školy sklářské*. Praha: SNTL. 1971.
- [4] HLAVÁČEK, Bořivoj a Jiří MAREŠ. *Fyzika struktur amorfních a krystalických materiálů*. Pardubice: Univerzita Pardubice. 2007, ISBN 978-80-7395-023-1.
- [5] MATOUŠEK, Josef. *Anorganické nekovové materiály*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. 1992. ISBN 80-7080-160-3.
- [6] LEŽAL, Dmitrij a Pavel MACKO. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry. 1988.
- [7] SODOMKA, Lubomír a Jaroslav FIALA. *Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi: (teoretické základy nových technologií)*. Liberec: Adhesiv. 2004. ISBN 80-239-1417-0.
- [8] FRANK, H. *Fyzika a technika polovodičů*. Praha : SNTL. 1990.
- [9] HAO, Q., X. FU, S. SONG, D. GIBSON, CH. LI, H. O. CHU a Y. SHI. *Investigation of TiO<sub>2</sub> Thin Film Deposited by Microwave Plasma Assisted Sputtering and Its Application in 3D Glasses*. *Coatings*. 2018, 8(270), 391-396.
- [10] TAUC, J. a MENTH, A. *States in the Gap*. *J. Non-Cryst. Solids*, 8–10. 1972, 569-585.
- [11] DE BEST, A. W. M. *Redox behaviour and fining of molten glass*. Technische Universiteit Eindhoven, 1994.
- [12] PINETA, O., R. GUIRATA, J. PHALIPPOUB a T. ADVOCATA. *Development of Models to Predict the Redox State of Nuclear Waste Containment Glass* [online]. Université de Montpellier II, France.
- [13] FANDERLÍK, I. *Barvení skla*. Práh Praha. 2009, ISBN 978-80-7252-3
- [14] BEERKENS, Ruud. *Redox and sulphur reactions in glass melting processes*. *Ceramics*. Eindhoven University of Technology, the Netherlands. 1999, 4(3), 123-131.
- [15] RINDONE, G.E., E.C. MARBOE, C. HENNING a W.A. WEYL. *Oxidation and Reduction of Glasses by Means of Electrolysis*. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, 30(10), 314-319
- [16] LEŠKO, Juraj a Jan TRŽIL. *Způsoby vyjadřování bazicity oxidových tavenin a skel*. *Silikáty*. 1986, 30, 257-266.
- [17] DUFFY, John A. *A review of optical basicity and its applications to oxidic systems*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Scotland. 1993, 57(16), 3961-3970.

- [18] EHRT, D., M. LEISTER a A. MATTHAI. *Redox Behaviour in Glass Forming Melts*. Molten Salt Forum [online]. Switzerland: Trans Tech Publications. 1998, 5(6), 551.
- [19] BERÁNEK, Petr a Antonín SMRČEK. *Tavení skla*. Jablonec nad Nisou: ČSS. 2008.
- [20] CACHIA, J. N., X. DESCHANELS, C. DEN AUWER, O. PONET, J. PHALIPPOU, C. HENNING a A. SCHEINOST. *Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass*. Journal of Nuclear Materials. 2006, 352(1-3), 182-189.
- [21] HUBERT, M., FABER, A.J., SESIGUR, H, AKMAZ, F, KAHL, S.R., ALEJANDRO, E., MAEHARA, T. *Impact of Redox in Industrial Glass Melting and Importance of Redox Control*. 2017.
- [22] IMI-NFG Course on Processing of Glass - Lecture 1: *Commercial glasses and Raw materials*. Celsius Glass & Solar. 66-69.
- [23] AHMED, I., H. REN a J. BOOTH. *Developing Unique Geometries of Phosphate-Based Glasses and their Prospective Biomedical Applications*. Johnson Matthey Technology Review [online]. Nottingham:2019. Dostupné z: <https://www.technology.matthey.com/article/63/1/34-42/#b12>
- [24] BROW R. K., *Review: the structure of simple phosphate glasses*. J. Non-Cryst. Solids. 2000, 1(28), 263-264.
- [25] SUŁOWSKA, J., I. WACŁAWSKA a M. SZUMERA. *Influence of CuO and ZnO addition on the multicomponent phosphate glasses: Spectroscopic studies*. Journal of Molecular Structure. 2016, 1114, 78-83.
- [26] HIH, P.Y., J.Y. DING a S.Y. LEE. *MAS-NMR and FTIR analyses on the structure of CuO-containing sodium poly- and meta-phosphate glasses*. Materials Chemistry and Physics. 2003, 80(2), 391-396.
- [27] NABHAN, E., A. NABHAN, C. HENNING, W.A. WEYL a N. ABD EL AAL. *Mechanical and Structural Properties of Zinc–Sodium–Phosphate Glasses Doped with Cu<sub>2</sub>O*. American Journal of Physics and Applications. 2016, 4(6), 145-151.
- [28] VOLF, M. B. *Chemie skla*. Praha: SNTL. 1978.
- [29] *Metody charakterizace materiálů*. Univerzita Pardubice, 2012. ISBN 978-80-7395-521-2.
- [30] *What is Raman spectroscopy?* Edinburgh Instruments [online]. Livingston, 2021. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>
- [31] *Scanning Electron Microscope: SEM*. Toray Research [online]. Toray Research Center, 2021. Dostupné z: <https://www.toray-research.co.jp/en/technicaldata/techniques/SEM.html>
- [32] SCHWARZ, J., TICHÁ, H., TICHÝ, L., MERTENS, R. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 2004, 6(3), 737–746.
- [33] H.Y. MORSHIDY, M.S. SADEQ, A.R. MOHAMED, M.M. EL-OKR. *The role of CuCl<sub>2</sub> in tuning the physical, structural and optical properties of some Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. 2020, 528(1197492).