

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv přídavku oxidu boritého na strukturu a vlastnosti sodných niobáto-  
fosfátových skel

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Imrich Ormandy**  
Osobní číslo: **C19100**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Anorganické materiály**  
Téma práce: **Vliv přídavku oxidu boritého na strukturu a vlastnosti sodných niobáto-fosfátových skel**  
Téma práce anglicky: **The effect of boron oxide addition on the structure and properties of sodium niobate-phosphate glasses**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši prací zabývajících se studiem niobáto-fosfátových skel.
2. Syntetizujte vzorky sodných niobáto-fosfátových skel modifikovaných přídavky oxidu boritého ve vybrané kompoziční řadě.
3. Studujte strukturu připravených skel.
4. Studujte fyzikálně-chemické vlastnosti a termické chování připravených skel.
5. Provedte interpretaci získaných experimentálních výsledků.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petr Mošner, Dr.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **22. února 2022**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

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

L.S.

**prof. Ing. Zdeněk Čemošek, CSc. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

## **Poděkování**

Na tomto místě je mou milou povinností poděkovat prof. Ing. Petru Mošnerovi, Dr. za odbornou pomoc, cenné rady, a především za jeho čas. Také bych rád poděkoval prof. Ing. Ladislavu Koudelkovi DrSc. a Ing. Tomáši Hostinskému za pomoc s praktickou částí této práce a následným zpracováním dat. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Anně Maruškové za pomoc při měření na heliovém pyknometru.

Prohlašuji:

Práci s názvem Vliv přídavku oxidu boritého na strukturu a vlastnosti sodných niobáto-fosfátových skel jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 1.7. 2022

Imrich Ormandy v. r.

## ANOTACE

Bakalářská práce se zaměřuje na přípravu a změny chování sodných niobáto-fosfátových skel s přídavkem oxidu boritého v kompoziční řadě  $(100-x)(0,4\text{Na}_2\text{O}-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,2\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$ . V práci je popsán postup přípravy, chemicko-fyzikální vlastnosti, termické chování a struktura připravených vzorků.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Fosfátová skla, oxid boritý, oxid niobičný, vlastnosti, struktura, termické chování

## TITLE

The effect of boron oxide addition on structure and properties of sodium niobate-phosphate glasses

## ANNOTATION

Bachelors thesis is focused on preparation and change of properties of sodium niobate-phosphate glasses with boron oxide addition in compositional series  $(100-x)(0,4\text{Na}_2\text{O}-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,2\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$ . In thesis is described method of preparation, chemical-physical properties, thermal behaviour, and structure of prepared samples.

## KEYWORDS

Phosphate glasses, boron oxide, niobium pentoxide, properties, structure, thermal analysis

## OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
2.1. SKELNÉ MATERIÁLY .....	10
2.2. FOSFÁTOVÁ SKLA .....	10
2.3. METODY CHARAKTERIZACE .....	11
2.3.1. <i>Diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie</i> .....	11
2.3.2. <i>Žárová mikroskopie</i> .....	11
2.3.3. <i>Ramanova spektroskopie</i> .....	12
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>15</b>
3.1. PŘÍPRAVA VZORKŮ .....	15
3.1.1. <i>Použité chemikálie</i> .....	15
3.1.2. <i>Postup přípravy skelných vzorků</i> .....	15
3.2. CHARAKTERIZACE SKEL .....	16
3.2.1. <i>Měrná hmotnost a molární objem</i> .....	16
3.2.2. <i>Chemická odolnost</i> .....	17
3.2.3. <i>Index lomu</i> .....	17
3.2.4. <i>Diferenční skenovací kalorimetrie</i> .....	18
3.2.5. <i>Žárová mikroskopie</i> .....	18
3.2.6. <i>Termomechanická analýza</i> .....	19
3.2.7. <i>Ramanova spektroskopie</i> .....	20
3.2.8. <i>Rentgenová difrakční analýza</i> .....	20
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>21</b>
4.1. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI SKEL .....	21
4.1.1. <i>Měrná hmotnost a molární objem</i> .....	21
4.1.2. <i>Chemická odolnost</i> .....	23
4.1.3. <i>Index lomu</i> .....	23
4.2. TERMICKÉ VLASTNOSTI SKEL .....	24
4.2.1. <i>Diferenční skenovací kalorimetrie</i> .....	24
4.2.2. <i>Žárová mikroskopie</i> .....	25
4.2.3. <i>Termomechanická analýza</i> .....	27
4.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE .....	29

4.4.	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	30
<b>5.</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>34</b>
<b>6.</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>35</b>



# 1. Úvod

Fosforečnanová skla spadají do skupiny netradičních a speciálních skel. Ve srovnání s běžnými křemičitými skly fosforečnanová skla zpravidla vykazují nižší tavicí teploty, nízké teploty skelné transformace a teploty měknutí, nízké hodnoty viskozity v roztaveném stavu, a naopak vysoké hodnoty koeficientů teplotní roztažnosti. Na rozdíl od křemičitých skel jsou propustná pro záření v UV oblasti spektra, odolávají působení kyseliny fluorovodíkové, vykazují vysokou odolnost proti elektrickému průrazu aj. Čistý  $P_2O_5$  je však extrémně nestabilní na vlhkém vzduchu, a proto přidavek většiny kovových oxidů chemickou stabilitu fosforečnanových skel zlepšuje. Fosforečnanová skla s obsahem těžkých kovů [1, 2] jsou intenzivně studována pro své potenciální aplikace v nelineární optice nebo fotonice, ale díky svým elektrickým vlastnostem mohou nalézt uplatnění také například v elektronice.

Postupem času vzrůstá nejen škála fosforečnanových skel s různým chemickým složením, ale rychle se rozšiřuje také okruh znalostí o přípravě nových skel s mnohdy unikátními vlastnostmi. Jedním z oxidů, jehož možnosti použití se v posledních letech v souvislosti s modifikací struktury a vlastností fosforečnanových skel poměrně intenzivně studují je  $Nb_2O_5$  [3, 4]. Bylo zjištěno, že fosforečnanová skla s obsahem niobu vykazují dobrou chemickou odolnost, dobrou propustnost ve VIS až blízké IČ oblasti spektra, vysoké teploty skelného přechodu, vysoké hodnoty indexu lomu a další mnohdy unikátní vlastnosti, které rozšiřují využitelnost fosforečnanových skel například v oblasti biomateriálů [5].

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci niobáto-fosfátových skel modifikovaných přísadou oxidu boritého s cílem objasnit vztahy mezi složením těchto skel, jejich strukturou a vlastnostmi. V souvislosti s oxidem boritým je obecně známo, že zpravidla zlepšuje mechanické vlastnosti fosforečnanových skel, což je přisuzováno přeměně jejich struktury tvořené lineárními řetězci tetraedrů  $PO_4$  na strukturu trojrozměrnou [6].

## 2. Teoretická část

### 2.1. Skelné materiály

Pevné látky rozlišujeme z hlediska uspořádání jejich atomů na krystalické a amorfní. Pro skelné materiály není do dnešního dne pevně stanovená definice, která je schopna plně popsat jejich přesnou podstatu. Hlavním znakem struktury je absence uspořádanosti atomů na delší vzdálenost – proto se skelné materiály považují za amorfní látky.

V minulosti byla skla spjata pouze s oxidem křemičitým a jejich vznikem pomocí prudkého ochlazení taveniny. V dnešní době je však možné vytvořit skla na bázi organických sloučenin, halogenidů, chalkogenidů, kovů, či jiných sklotvorných oxidů.

Mezi důležitý znak odlišující skla od amorfních materiálů se řadí jejich homogenita v objemu a izotropie makroskopických vlastností, což dokládá propustnost spekter především ve viditelné a infračervené oblasti.

### 2.2. Fosfátová skla

Oxid fosforečný je obdobně jako oxid křemičitý či oxid boritý sklotvorným oxidem. Vlastnosti fosfátových skel se ale poměrně odlišují od borátových a silikátových skel, především kvůli chemickým vlastnostem samotných oxidů. Čistý  $P_2O_5$  je na vzduchu extrémně nestabilní a podléhá hydrataci. Chemickou stabilitu fosfátových skel zvyšuje přidání kovových oxidů v tavenině. Oxid křemičitý  $SiO_2$  je naopak charakterizován vysokým bodem tání a příměsí kovových oxidů vedou k jeho snížení a zajištění lepší opracovatelnost silikátových skel.

První souhrnná teorie o fosfátových sklech byla sepsána Van Wazerem v roce 1951 [7] a z hlediska struktury byla poté dále rozvíjena Wesmanem v roce 1960 [8]. Základním poznatkem pro odlišné chování je elektronová konfigurace fosforu a křemíku. Fosfor má o jeden valenční elektron více než křemík. Nachází se delokalizovaný na P-O vazbách a tím dochází k jejich zkrácení. Tato vazba se často označuje jako delokalizovaná vazba  $\pi$  (P=O). Ve vazbách tetraedru  $SiO_4$  se však na vazbách Si-O nenacházejí tyto volné elektrony a nevzniká zkrácení vazeb (dvojná vazba).

Mřížka fosfátových skel může být tvořena čtyřmi základními typy strukturních jednotek: rozvětvenými celky (označované jako  $Q^3$ ), středními celky ( $Q^2$ ), koncovými celky ( $Q^1$ ) a orthoskupinami ( $Q^0$ ). V těchto skupinách je navázán kyslík ve třech odlišných stavech: můstkový kyslík ve vazbě P-O-P, nemůstkový kyslík ve vazbě P-O<sup>-</sup> a kyslík s dvojnou vazbou

P=O. Celky jsou označovány jako  $Q^n$ , kde  $n$  je počet můstkových kyslíků obsažených v celku. Struktura  $Q^3$  je nejvíce zesíťovaná, jelikož obsahuje 3 můstkové atomy kyslíku,  $Q^2$  se nachází v nerozvětveném řetězci jako spojovací článek,  $Q^1$  je koncovým strukturním celkem a  $Q^0$  se ve struktuře vyskytuje jako orthofosfátový anion bez můstkových kyslíků. S rostoucím přídavkem modifikujících oxidů se většinou strukturní celky mění v pořadí  $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$ .

## 2.3. Metody charakterizace

### 2.3.1. Diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) se řadí mezi termické metody analýzy využitelné ke zkoumání termického chování látek. Těmito metodami jsme schopni určit termické vlastnosti látek jako je např. teplota krystalizace, bod tání, termodynamická teplota měknutí, či teplota skleného přechodu a další.

Při diferenční termické analýze sledujeme rozdíl teplot ( $\Delta T$ ) mezi námi zkoumaným vzorkem ( $T_S$ ) a referenčním materiálem ( $T_R$ ) při jejich vzájemném zahřívání, či ochlazování. Změna teploty v závislosti na čase je regulována teplotním programem, většinou lineárního charakteru. Volba referenčního materiálu je uzpůsobena oblasti dosahovaných teplot tak, aby při zahřívání či ochlazování materiál nepodléhal strukturním změnám – aby se choval inertně. Při následné analýze je rozdíl teplot ( $\Delta T$ ) vynášen do grafu jako rozdíl teploty vzorku ( $T_S$ ) a teploty standartu ( $T_R$ ) v závislosti na teplotě.

Diferenční skenovací kalorimetrie se od diferenční termické analýzy liší především měřenou veličinou. Místo rozdílu teplot vzorku a standartu se zde měří tepelný tok. U kompenzační vodivostní DSC jsou měřené vzorky materiálů umístěny na speciálním nosiči, který pomocí mikropříhřevu reguluje rozdíl teplot mezi vzorkem a standardem. Měřenou veličinou je zde elektrický příkon potřebný k regulaci teploty vzorku a standartu.

Tvary získaných křivek jsou z metod DTA a DSC silně ovlivněny podmínkami měření, např. hmotností vzorku, jeho zrnitostí, rychlost zahřívání, složením atmosféry v měřicí komoře a její rychlostí proudění. Pro možnost kvantitativních měření je třeba tyto podmínky dostatečně reprodukovat.

### 2.3.2. Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie kombinuje prvky mikroskopie s termickou analýzou. Metoda spočívá ve sledování změn tvaru a rozměrů zkušebního tělíška (nejčastěji práškový výlisek ve

tvary válece) za regulovaného zahřívání. Změny jsou sledovány připojenou kamerou a vyhodnocovány programem, který umožňuje zaznamenat změny tvaru zkušebního tělíska mezi jednotlivými snímky a vyhodnotit je v závislosti na teplotě. Z daných změn je možné předpokládat změny krystalické struktury a možné fázové změny u skelných a keramických materiálů. Také je možno pomocí vyhodnocovacího programu stanovovat charakteristické teploty pro daný vzorek jako je např. teplota tečení, tání, měknutí, či teplota při které vzorek dosahuje nejvyššího slinutí.

Tato metoda je vhodná k použití pro celé spektrum materiálů od skelných a keramických materiálů, přes glazury, strusky, či polymerní materiály. Z naměřených dat lze sestavit žárově-mikroskopickou křivku znázorňující relativní změnu plochy průmětu, jeho výšku, šířku a styčné úhly s podložkou vzorku v závislosti na rostoucí teplotě.

Využívané vzorky jsou nejčastěji ve formě prášku, který je následně pomocí formy vylisován do zkušebního tělíska tvaru válečku o výšce cca 3 mm. Je možné analyzovat i objemové vzorky vhodných rozměrů. Před započítáním analýzy jsou zkušební tělíska umístěna na nosič (podložku) a vložena na rameno, kterým je vzorek umístěn do pracovní komory. Využívanými nosiči jsou destičky definovaných rozměrů z korundu, grafitu či platiny.

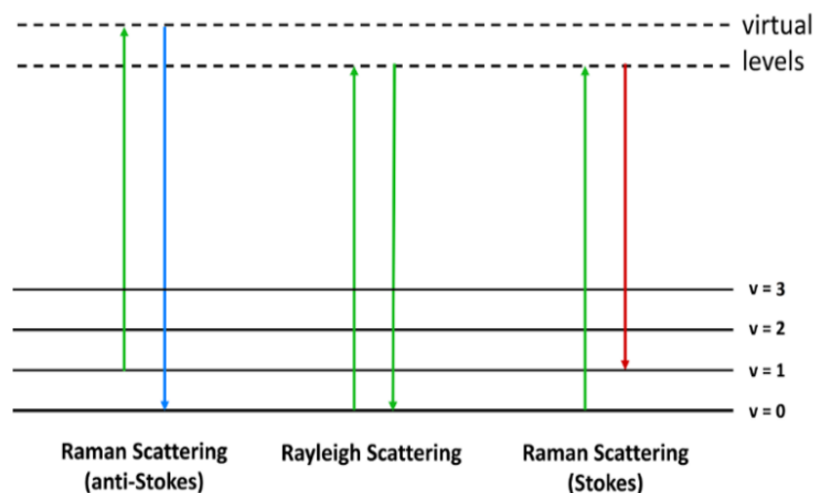
### 2.3.3. Ramanova spektroskopie

Metoda Ramanovy spektroskopie je založena na dopadu monochromatického záření o dané energii ( $E_0$ ) a intenzitě ( $I_0$ ) na povrch vzorku. Při dopadu svazku fotonů na povrch vzorku můžeme pozorovat v závislosti na vlastnostech materiálu několik jevů. Záření může povrchem pronikat (transmise s intenzitou  $I_R$ ), od povrchu se odrážet (reflexe s intenzitou  $I_T$ ), být povrchem rozptýlováno (intenzita  $I_D$ ), či absorbováno látkou (intenzita  $I_A$ ). Bilance těchto jevů může být popsána rovnicí 1.

$$I_0 = I_R + I_T + I_A + I_D \quad (1)$$

Princip této metody spočívá v měření rozptýleného monochromatického záření vzniklého interakcí využitého záření v oblasti viditelného až infračerveného spektra s molekulami vzorku při změně jejich vibračních a rotačních stavů. Abychom docílili rozptylu monochromatického záření je důležité, aby námi zvolené budící záření nebylo vzorkem absorbováno – aby nemělo dostatečnou energii k excitaci elektronů vzorku na vyšší energetické hladiny, ale pouze na tzv. virtuální energetické hladiny viz obrázek 1. Při dodržení této podmínky přicházející záření z větší části prochází vzorkem ( $I_T$ ) a pouze malá část intenzity záření se rozptýlí (přibližně  $10^{-4}$  přicházejících fotonů). Většina rozptýleného záření si

ponechává svou původní energii – a tím i vlnovou délku – jedná se o Rayleighův rozptyl. Pouze u malé části záření nastává změna vlnové délky – takzvaný Ramanův rozptyl.



**Obrázek 1:** Energetické hladiny při Ramanově spektroskopii [9]

Jelikož nastává rozptyl pouze u velice malé části výchozího monochromatického záření je potřeba využití zdroje s vysokou intenzitou záření. Díky tomuto je Ramanova spektroskopie využívána především až po vynálezu laseru, i když vysvětlení Ramanova jevu bylo známo již v dřívější době.

Pokud při dopadu monochromatického záření dojde k Rayleighu či Ramanovu rozptylu záleží na povaze srážky záření s molekulou povrchu látky. Je-li foton dopadající na molekulu látky odražen dokonale pružně (elastický rozptyl) nedochází ke změně jeho vlnové délky a nastává Rayleighův rozptyl. Pokud je však dopadající záření odraženo nepružně (neelastický rozptyl) dojde k výměně energie mezi fotonem a molekulou (elektrony) zkoumaného vzorku, což zapříčiní změnu vlnové délky fotonu a nastane Ramanův rozptyl. Fotony rozptýlené tímto způsobem nesou informaci o zkoumaném materiálu. Při výměně energie mohou nastat dvě situace – foton část své energie předá molekule zkoumané látky, což se projeví jako Stokesovy linie v Ramanově spektroskopii, nebo foton přijme část energie molekuly, což dokládají Anti-Stokesovy linie. Schéma Ramanova a Rayleighova rozptylu je na obrázku 1. Takto vyměřovaná energie je kvantována a je rovna  $h\nu'$  dle rovnice 2.

$$h\nu' = E_1 - E_2 \quad (2)$$

kde  $E_1-E_2$  odpovídá energetickému rozdílu mezi dvěmi stacionárními stavy molekuly, což můžeme vnímat jako dvě definované hladiny vibrační energie.

Raymanův rozptyl je zapříčiněn vznikajícím indukovaným dipólem způsobeným dopadajícím zářením a zároveň vznikem dipólového momentu  $\mu$ . Velikost indukovaného momentu je přímo úměrná polarizovatelnosti  $\alpha$ , jež vyjadřuje míru polarizace molekuly. Další složkou ovlivňující Raymanův rozptyl je intenzita elektrické složky elektromagnetického záření – intenzita elektrického pole  $E$ . Vzájemný vztah mezi těmito veličinami popisuje rovnice 3.

$$\mu = \alpha E \quad (3)$$

Zdrojem budícího záření je v Ramanových spektroskopech využíváno laserů s rozdílnými vlnovými délkami emitovaného záření. Pro získání kvalitního spektra je potřeba využití laseru s dostatečným výkonem v závislosti na vlnové délce. Tato závislost je popsána vztahem závislosti intenzity dopadajícího záření na převrácené hodnotě čtvrté mocniny vlnové délky viz rovnice 4.

$$I \approx \frac{1}{\lambda^4} \quad (4)$$

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Příprava vzorků

##### 3.1.1. Použité chemikálie

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – čistota p.a., 85 hm. %, hustota  $\rho = 1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$\text{H}_3\text{BO}_3$  – čistota 99,5 %

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  – čistota 99 %

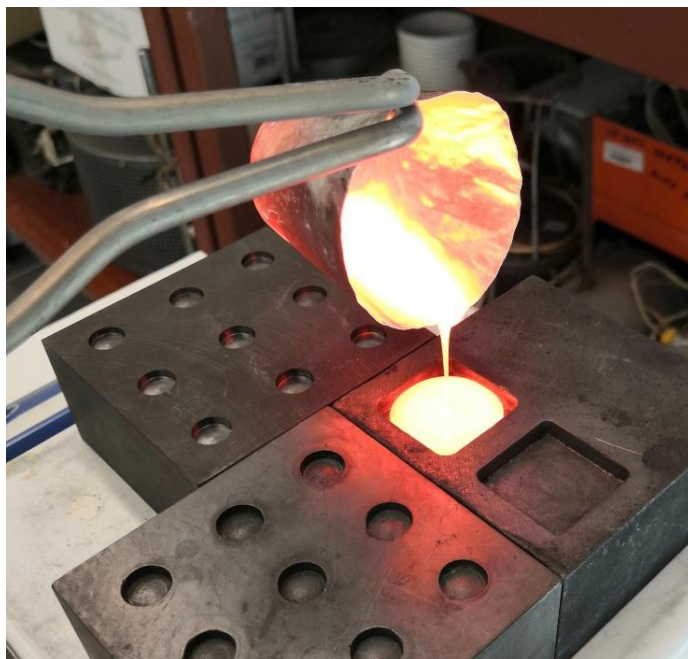
$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – čistota 99 %

##### 3.1.2. Postup přípravy skelných vzorků

Vzorky skel studované kompoziční řady  $(100-x)(0,4\text{Na}_2\text{O}-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,2\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  byly připravovány v navážkách na 20 g výsledného vzorku z 85 % kyseliny fosforečné, kyseliny borité, oxidu niobičného a uhličitanu sodného v platinových kelímcích. Napřed bylo do kelímku naváženo požadované množství kyseliny fosforečné následované přidáním vypočítaného množství uhličitanu sodného. Uhličitan byl přidáván po částech, jelikož při reakci mezi uhličitanem a kyselinou fosforečnou docházelo k uvolňování bublin oxidu uhličitého, což mohlo vést k vypěnění směsi z kelímku. Po smísení kyseliny fosforečné s uhličitanem sodným bylo do kelímku přidáno vypočtené množství oxidu niobičného a kyseliny borité. Směs byla pro lepší homogenitu smíšena s malým množstvím destilované vody. Vzniklá pasta byla uložena do kalcinační pece předehřáté na 210 °C. Po odpaření vody ze směsi byla teplota postupně zvyšována v rozsahu teplot 210-400 °C. Při zvyšování teploty se směs stávala velmi porézní a začínala se vzdouvat. Aby nedocházelo ke ztrátám vzorku byla směs upěchována. Po dehydrataci směsi byla teplota navýšena na 600 °C a udržována po dobu 2 hodin pro dokonalé zreagování složek směsi.

Následně po kalcinaci byla směs vložena do tavicí pece vyhřáté v rozsahu 1100-1250 °C v závislosti na složení skla. Tavenina byla ponechána při této teplotě přibližně 15 minut, aby došlo k dostatečnému rozpuštění složek, především oxidu niobičného. Tavenina byla následně vyjmuta, promíchána, aby byla tavenina dostatečně homogenní a umístěna zpět do pece. Po dosažení navolené teploty byla směs vyňata z pece a následně vylita do grafitové formy temperované na 550 °C. Vychladnuté objemové vzorky byly následně přemístěny do

uzavíratelného sáčku a uchovány v exikátoru se silikagelovou náplní pro omezení kontaktu se vzdušnou vlhkostí.



**Obrázek 2:** Odlévání skelné taveniny do grafitové formy

## 3.2. Charakterizace skel

### 3.2.1. Měrná hmotnost a molární objem

Pro stanovení měrné hmotnosti  $\rho$  skelných vzorků byl využit heliový pyknometr AccuPyc II 1340 od firmy Micromeritics s válcovou nádobkou o objemu 10 ml. Objemové vzorky byly zváženy na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Z důvodu zvýšení přesnosti měření byly měřící nádoby zaplňovány maximálně do  $\frac{3}{4}$  svého objemu. Po uzavření měřící nádoby do přístroje byla zapsána hodnota hmotnosti vzorku do řídicího softwaru a bylo provedeno automatické měření. Nejprve byly vzorky skla  $10\times$  propláchnuty heliem pro odstranění vzdušné vlhkosti a povrchových nečistot. Následně bylo provedeno  $10\times$  měření hustot vzorku. Z naměřených dat byla programem vypočtena střední hodnota měrné hmotnosti  $\rho$  se směrodatnou odchylkou.

Pro výpočet hodnot molární hmotnosti  $V_M$  připravených skel byla využita znalost střední molární hmotnosti  $\bar{M}$  a naměřených hodnot měrné hmotnosti  $\rho$  podle vztahu 5.

$$V_M = \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (5)$$



Střední molární hmotnost zde byla vypočtena pomocí vztahu 6,

$$\bar{M} = a \cdot M(\text{Na}_2\text{O}) + b \cdot M(\text{Nb}_2\text{O}_5) + c \cdot M(\text{P}_2\text{O}_5) + d \cdot M(\text{B}_2\text{O}_3) \quad (6)$$

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

### 3.2.2. Chemická odolnost

Odolnost skel byla testována jejich rozpouštěním v destilované vodě. Objemové vzorky tvaru krychlí (o hraně přibližně 0,5 cm) byly před použitím změřeny posuvným měřítkem a jejich hmotnost zjištěna na analytických vahách. Následně byly vzorky umístěny do 250 ml Erlenmayerových baněk se 100 ml destilované vody o teplotě 25 °C a protřepávány po dobu 2 hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty z baněk, promyty ethanolem a umístěny do sušárny předehřáté na 105 °C po dobu 30 minut. Následně byly vzorky opětovně zváženy na analytických vahách. Chemická odolnost byla stanovena jako rychlost rozpouštění (DR – dissolution rate) v destilované vodě dle rovnice 7:

$$DR = \frac{(m_v - m_z)}{A \cdot t} \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (7)$$

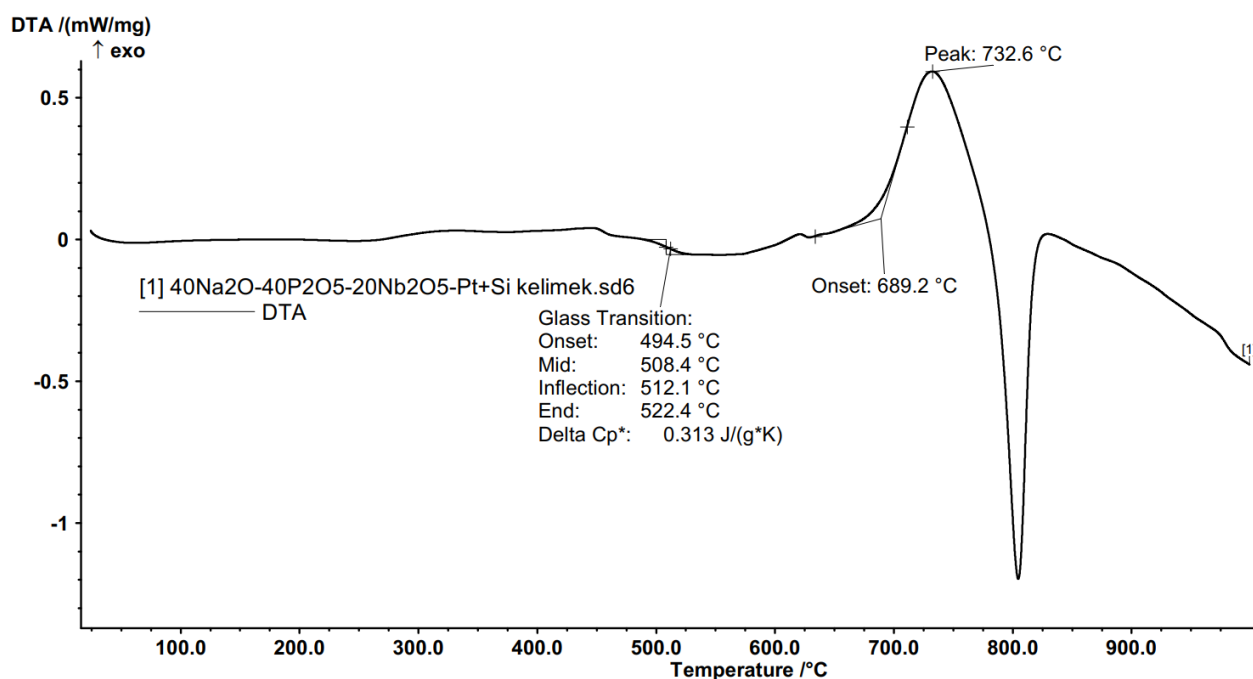
kde  $m_v$  je původní hmotnost vzorku v gramech,  $m_z$  je hmotnost vzorku po rozpouštění v gramech,  $A$  je výchozí povrch vzorku v  $\text{cm}^2$  a  $t$  je doba rozpouštění vzorku v minutách.

### 3.2.3. Index lomu

Pro měření indexu lomu bylo využito metody mezního úhlu na přístroji 2010/M Prism Coupler společnosti Metricon. Vzorky pro měření indexu lomu byly před samotným měřením zbroušeny a vyleštěny, následně byly vloženy v přístroji k optickému hranolu o známé hodnotě indexu lomu. K měření byly využity lasery o vlnových délkách 453, 532, 637, 829 a 1062 nm. Měřicím programem byly odečteny hodnoty intenzity dopadajícího záření a následně byl vyhodnocen mezní úhel  $\alpha_m$  pro rozhraní optický hranol/vzorek pro každou hodnotu laserového záření. Z těchto naměřených hodnot byl programem stanoven index lomu  $n_d$  pro vlnovou délku 587,6 nm a vypočteny hodnoty Abbeova čísla  $v_d$ .

### 3.2.4. Diferenční skenovací kalorimetrie

Měření bylo prováděno na práškových vzorcích, které byly připraveny namletím v kulovém mlýnu pod dobu 30 s. Měření bylo prováděno na přístroji DTA 404 PC od firmy Netzsch v DSC režimu. Pro měření bylo odváženo přibližně 100 mg vzorku do platinového kelímku s křemennou vložkou. Jako referenční materiál byl použit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o navážce také 100 mg. Měření probíhalo v teplotním rozsahu 25–1000 °C s rychlostí ohřevu  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  a s průtokem inertní dusíkové atmosféry rychlostí  $40\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Získané termoanalytické křivky byly vyhodnocovány pomocí softwaru Proteus Analysis. Z DSC křivek byly odečteny teploty skelné transformace  $T_g$  („onset“) a teploty krystalizace  $T_c$ , jako extrapolovaný náběh (onset) prvního krystalizačního píku. Příklad vyhodnoceného záznamu pro výchozí niobáto-fosfátové sklo je uveden na obrázku 3.

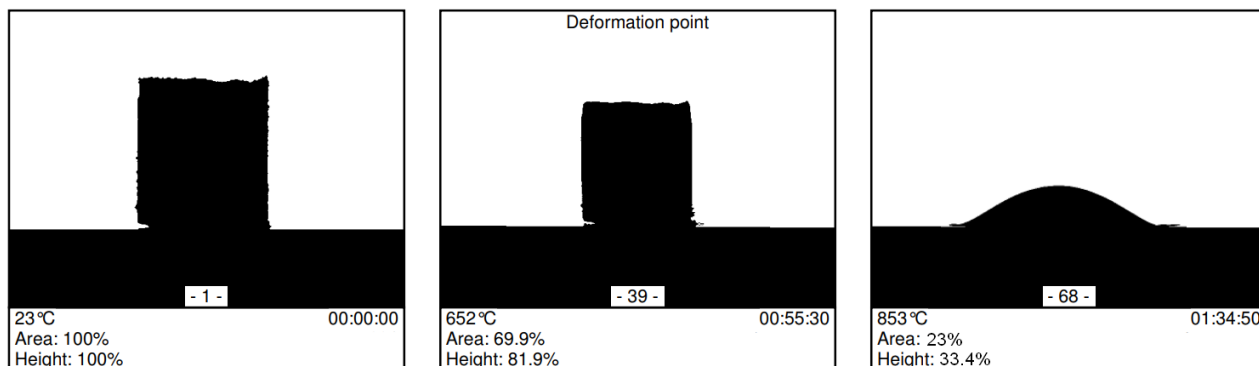


Obrázek 3: Způsob vyhodnocení DSC křivek skel

### 3.2.5. Žárová mikroskopie

Připravené práškové materiály byly zkoumány pomocí žárové mikroskopie na přístroji EM 201 od firmy Hesse Instruments. Prášky byly připraveny mletím v kulovém mlýnu po dobu 30 s. Práškový vzorek byl následně pomocí ručního lisu vylisován do tvaru válečku s výškou přibližně 3 mm. Výlisek byl umístěn na korundovou destičku a vložen do pícky žárového mikroskopu, kde byl zahříván rychlostí  $50\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  do dosažení teploty 500 °C a následně rychlostí  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  až do 1000 °C. Zahřívání probíhalo za statické vzduchové atmosféry. Kamera přístroje zaznamenávala průmět plochy výlisku a měřicí software z výsledného obrazu

analyzoval výšku a plochu průmětu v závislosti na teplotě. Na obrázku 4 jsou znázorněny průměty ploch výlisku v průběhu analýzy znázorňující výchozí tvar výlisku, jeho průmět při teplotě deformace a průmět při teplotě, kdy vzorek dosáhl 1/3 své výšky.

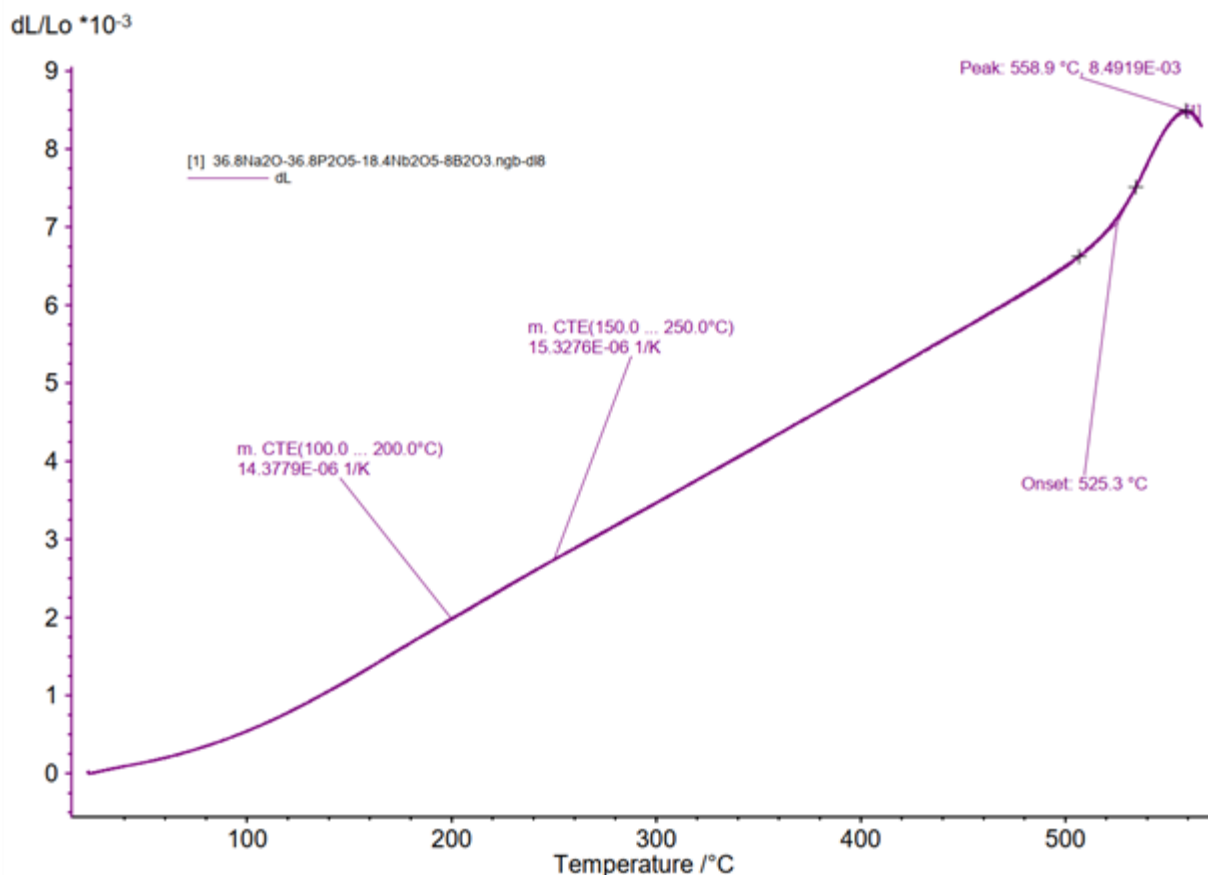


**Obrázek 4:** Záznam změny průmětu výlisku při analýze žárovým mikroskopem

### 3.2.6. Termomechanická analýza

Termomechanická analýza byla prováděna na přístroji TMA 402 F3 Hyperion firmy NETZSCH. Pro analýzu byly použity objemové vzorky skel temperované na teplotu přibližně 10 °C pod teplotou skelné transformace  $T_g$  konkrétního vzorku po dobu šesti hodin. Měření probíhalo v rozmezí laboratorní teploty až po teplotu několik stupňů nad bod měknutí skla.

Na dilatometrických křivkách byly vyhodnocovány koeficienty teplotní roztažnosti  $\alpha$  v intervalu 150-250 °C, teplota skelného přechodu  $T_g$  (jako průsečík křivky roztažnosti pevné fáze a podchlazené kapaliny) a dilatometrická teplota měknutí  $T_d$  (počátek deformace vzorku). Příklad způsobu vyhodnocení TMA křivky je na obrázku 5. K vyhodnocení dilatometrických křivek byl využit software Protheus Analysis.



**Obrázek 5:** Záznam měření termomechanické analýzy

### 3.2.7. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra objemových vzorků byla měřena Ramanovým spektrometrem Renishaw RM 1000. K měření byl použit Ar excitační laser o vlnové délce 514,5 nm a výkonu 5 mW. Spektra byla snímána v rozsahu 50-1400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.8. Rentgenová difrakční analýza

Na připravených práškových vzorcích temperovaných po dobu 2 hodin při teplotách odpovídajících maximu prvního krystalizačního píku byla provedena analýza krystalické struktury rentgenovou difrakční analýzou na přístroji EMPYREAN (PANAnalytical, Nizozemí) vybaveném měděnou rentgenovou lampou ( $U = 45 \text{ kV}$ ,  $I = 40 \text{ mA}$ ) s poloměru goniometru 240 mm, plošným detektorem PIXcel3D-Medipix3 a skenovací rychlostí  $0,033^\circ 2\theta/\text{s}$ . Analýza byla provedena na Centru materiálů a nanotechnologií CEMNAT fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Měření probíhalo za laboratorní teploty.

## 4. Výsledky a diskuse

V systému  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  bylo syntetizováno 7 vzorků skel podle postupu uvedenému v kapitole 3.1.2. Připravená skla tvořila kompoziční řadu  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O-40P}_2\text{O}_5\text{-20Nb}_2\text{O}_5)\text{-xB}_2\text{O}_3$ , s koncentrací  $\text{B}_2\text{O}_3$  v rozsahu 0–48 mol.%. Veškeré připravené vzorky byly čiré, do 32 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  nažloutlé, po relaxaci se však staly bezbarvými.

V tabulce 1 je souhrnně uvedeno složení vzorků, jejich označení a barevný popis připravených skel.

**Tabulka 1:** Složení a popis vzorků skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O-40P}_2\text{O}_5\text{-20Nb}_2\text{O}_5)\text{-xB}_2\text{O}_3$ .

Označení vzorku	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Barevný popis vzorků
	[mol.%]				
<b>OB0</b>	0	40	40	20	nažloutlý
<b>OB8</b>	8	36,8	36,8	18,4	nažloutlý
<b>OB16</b>	16	33,6	33,6	16,8	nažloutlý
<b>OB24</b>	24	30,4	30,4	15,2	nažloutlý
<b>OB32</b>	32	27,2	27,2	13,6	nažloutlý
<b>OB40</b>	40	24	24	12	bezbarvý
<b>OB48</b>	48	20,8	20,8	10,4	bezbarvý

### 4.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

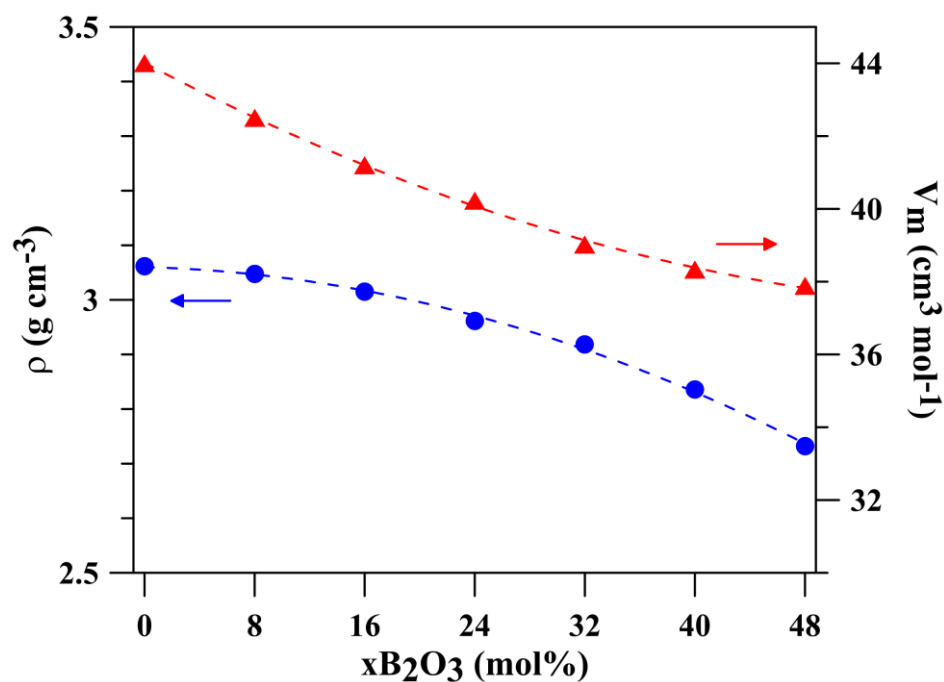
#### 4.1.1. Měrná hmotnost a molární objem

Měrná hmotnost,  $\rho$ , byla měřena pomocí plynového pyknometru postupem uvedeným v kapitole 3.2.1. Ze získaných hodnot byly pak následně vypočítány hodnoty molárního objemu,  $V_M$ , za použití vypočtené střední molární hmotnosti vzorku skla,  $\bar{M}$ . Naměřené a vypočtené hodnoty měrné hmotnosti, molárního objemu a střední molární hmotnosti skel jsou uvedeny v tabulce 2, kompoziční závislost hodnot  $\rho$  a  $V_M$  na vzrůstajícím obsahu  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve vzorcích je znázorněna na obrázku 6.

**Tabulka 2:** Hodnoty molárních hmotností  $\bar{M}$ , měrných hmotností  $\rho$ , a molárních objemů  $V_M$  skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$

Označení vzorku	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\bar{M}$	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$
	[mol.%]	[g·mol <sup>-1</sup> ]	[g·cm <sup>-3</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
<b>OB0</b>	0	134,73	3,06	44,0
<b>OB8</b>	8	129,52	3,05	42,5
<b>OB16</b>	16	124,31	3,01	41,2
<b>OB24</b>	24	119,10	3,00	40,2
<b>OB32</b>	32	113,90	2,91	39,0
<b>OB40</b>	40	108,69	2,79	38,0
<b>OB48</b>	48	103,48	2,73	37,8

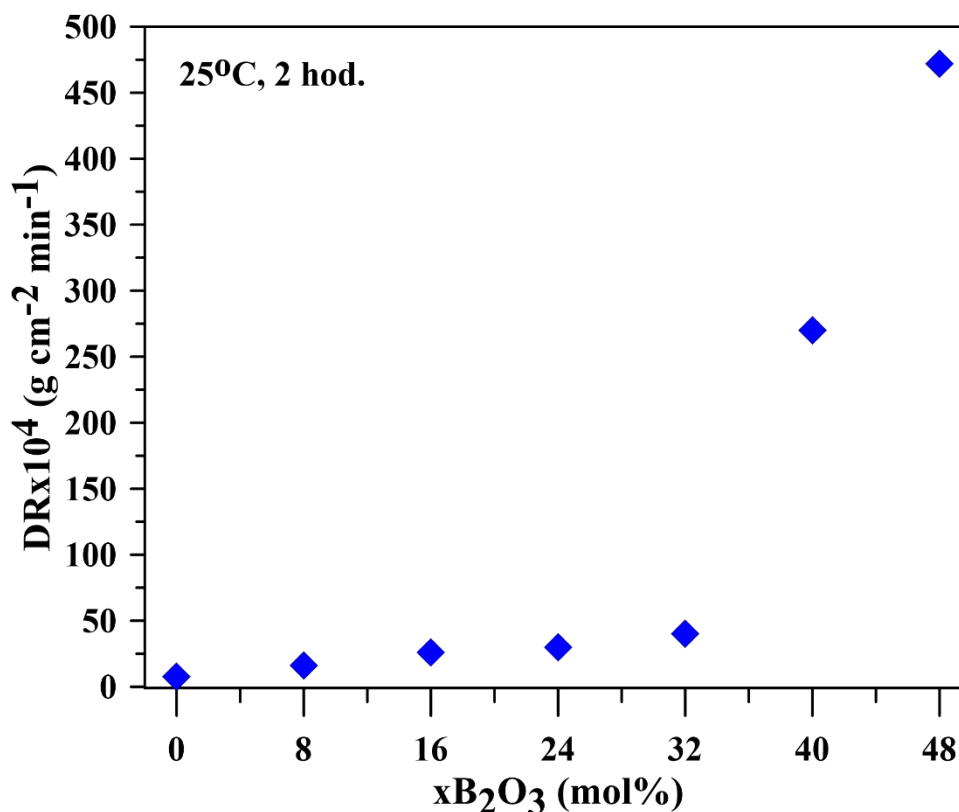
Z obrázku 6 je parné, že u skel kompoziční řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  nelineárně klesá měrná hmotnost. To je dáno substitucí většího celku se základním složením skla  $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5$  (molární hmotnost 134,73 g·mol<sup>-1</sup>) lehčím oxidem boritým  $\text{B}_2\text{O}_3$  (molární hmotnost 69,62 g·mol<sup>-1</sup>). Obdobně s přidavkem oxidu boritého klesá i molární objem, což je zapříčiněno snížením počtu atomů ve skelné struktuře.



**Obrázek 6:** Měrná hmotnost  $\rho$  a molární objem  $V_M$  skel kompoziční řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  v závislosti na obsahu  $\text{B}_2\text{O}_3$

#### 4.1.2. Chemická odolnost

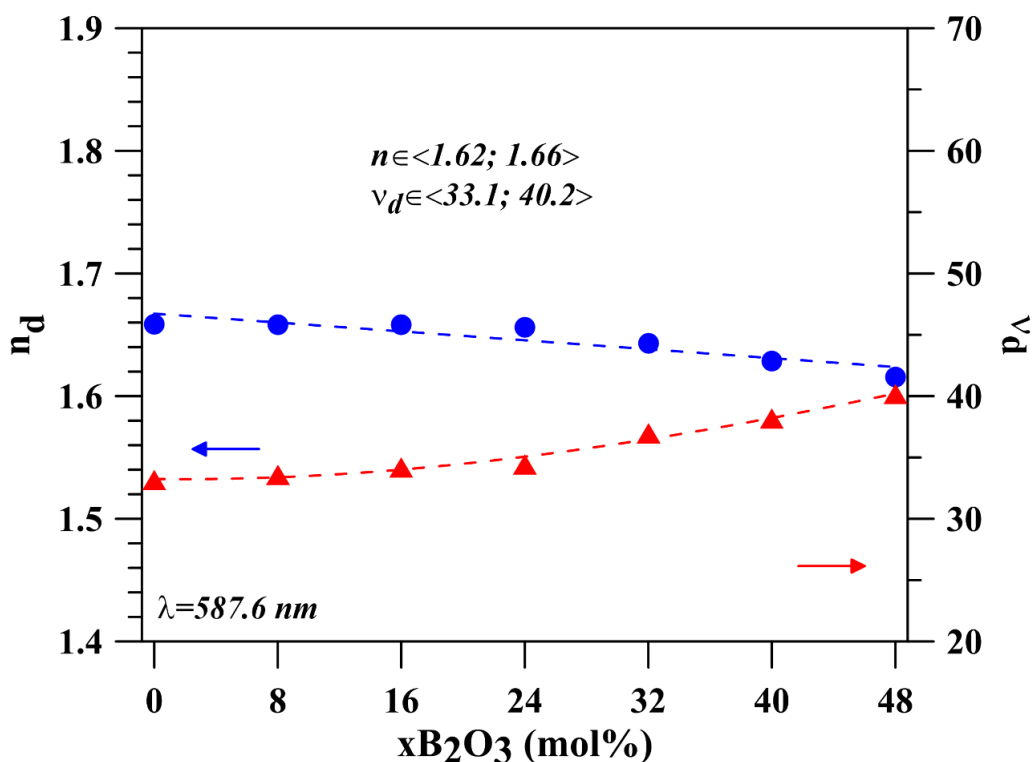
Odolnost výchozího sodného niobáto-fosfátového skla ( $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) vůči působení vody je vysoká (viz obr. 7), s rostoucím obsahem oxidu boritého se však postupně snižuje. Skla do obsahu 24 mol.% oxidu boritého byla téměř nerozpustná. Výrazný pokles chemické odolnosti byl zjištěn u skel s obsahem vyšším než 32 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .



**Obrázek 7:** Rychlosti rozpouštění ( $DR$ ) skel kompoziční řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  v závislosti na obsahu  $\text{B}_2\text{O}_3$

#### 4.1.3. Index lomu

Index lomu  $n_d$  skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  s rostoucí koncentrací oxidu boritého ve složení mírně lineárně klesal. Oproti tomu hodnota Abbeova čísla  $v_d$  s rostoucí koncentrací oxidu boritého nelineárně stoupala v rozmezí 33,1 až 40,2. Grafické znázornění hodnot je na obrázku 8.



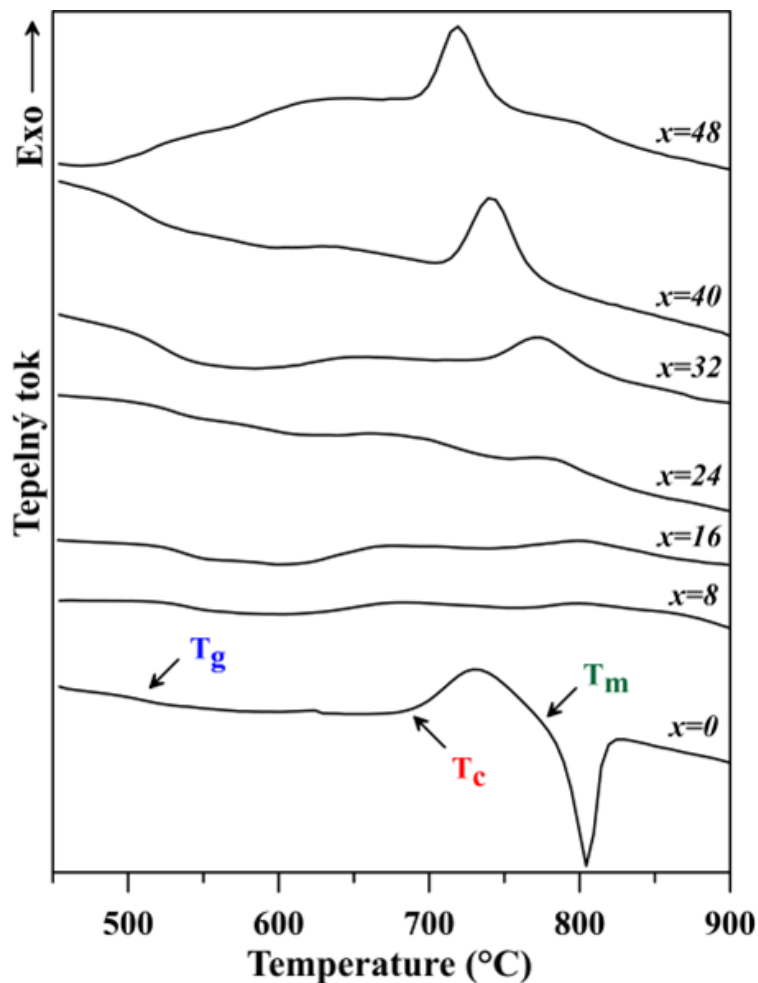
**Obrázek 8:** Index lomu  $n_d$  a Abbeovo číslo  $v_d$  skel kompoziční řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  v závislosti na obsahu  $\text{B}_2\text{O}_3$

## 4.2. Termické vlastnosti skel

### 4.2.1. Diferenční skenovací kalorimetrie

DSC křivky studovaných skel byly získány postupem uvedeným v kapitole 3.2.4 a jsou uvedeny na obrázku 9. Z křivek byly odečteny teploty skelné transformace  $T_g$ , a teploty krystalizace  $T_c$  (viz obr. 9). Z DSC křivek vyplynulo, že většina skel, resp. jejich přechlazených tavenin, při zahřívání krystalizuje. Krystalizační teploty  $T_c$  se pohybují v rozmezí 688-752 °C. Maximum  $T_c$  bylo zaznamenáno u skla s obsahem 24 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Nejvyšší odolnost vůči krystalizaci při ohřevu, tj. nejvyšší termická stabilita byla zjištěna u vzorků s obsahem 8 a 16 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , na jejichž křivkách nebyl zaznamenán krystalizační pík. Vysoká termická stabilita byla potvrzená taky rentgenovou difrakční analýzou (viz kapitola 4.4.)

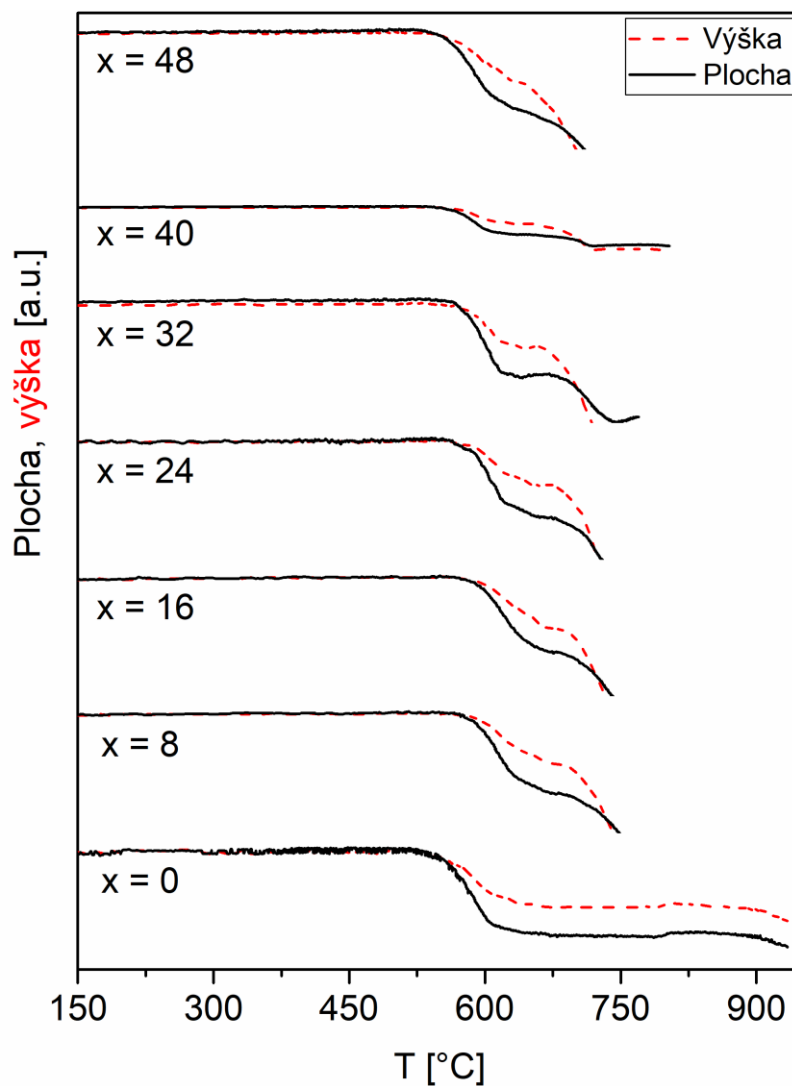




**Obrázek 9:** DSC křivky skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$

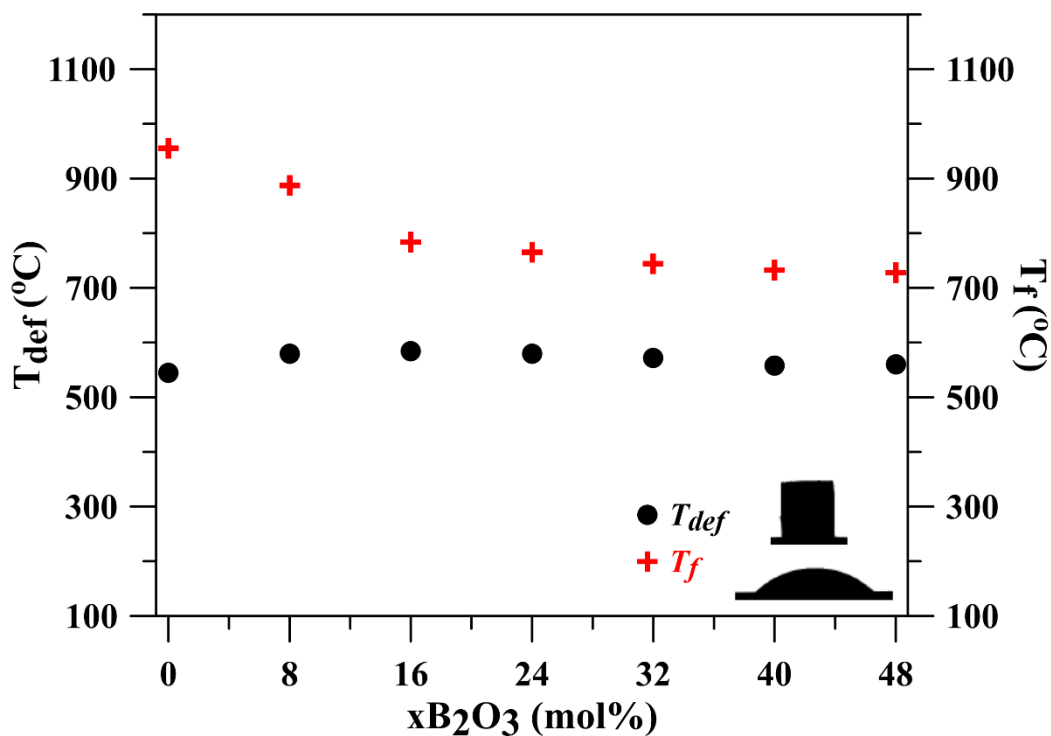
#### 4.2.2. Žárová mikroskopie

Měření metodou žárové mikroskopie probíhalo postupem uvedeným v kapitole 3.2.5. Křivky závislosti plochy a výšky průmětu výlisku na teplotě jsou uvedeny na obrázku 10. Na všech křivkách je možné pozorovat první výrazný pokles hodnot výšky i plochy, který souvisí se slinováním práškových vzorků při teplotách přibližně 50-70 °C nad teplotou skelné transformace.



**Obrázek 10:** Závislost plochy a výšky výlisků na teplotě skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$

Na obrázku 11 jsou znázorněny deformační teploty výlisků  $T_{\text{def}}$  a získané hodnoty teploty tečení  $T_f$  při dosažení 1/3 původní výšky výlisku. Z obrázku 11 je patrné, že teplota deformace  $T_{\text{def}}$  se zvyšujícím obsahem oxidu boritého příliš nemění, oproti tomu teplota tečení  $T_f$  nelineárně klesá. Teploty tečení mohou být ovlivněny dosaženým stupněm krystalizace v průběhu analýzy.



**Obrázek 11:** Teplota deformace  $T_{def}$  a teplota tečení  $T_f$  na složení skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$

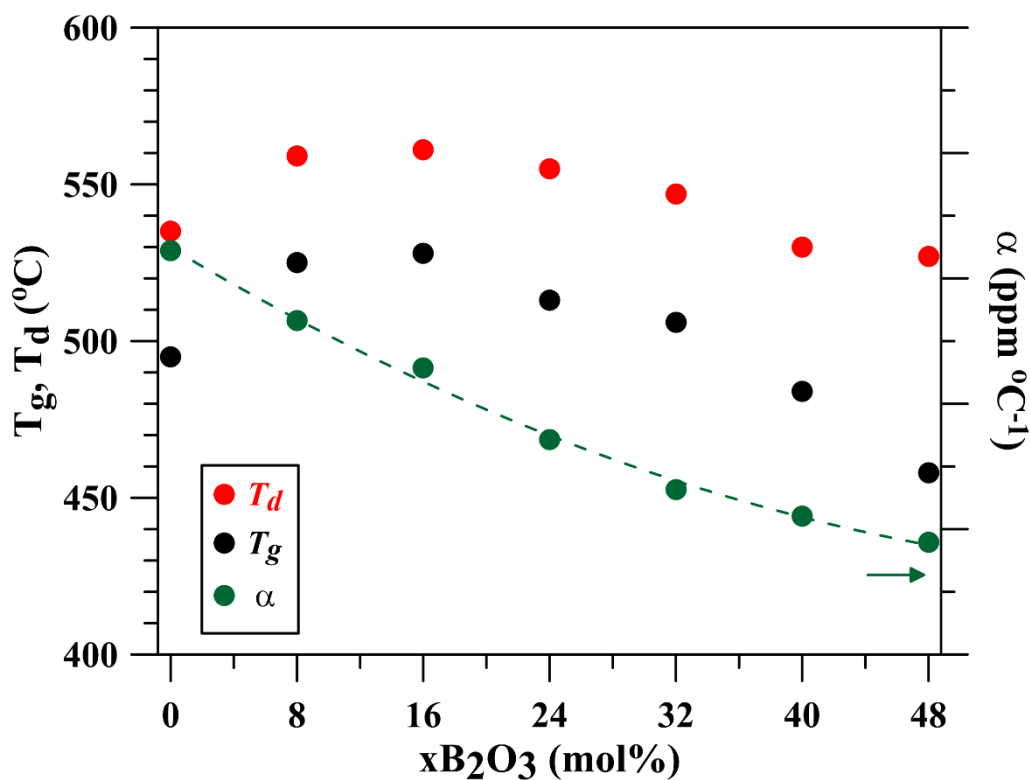
#### 4.2.3. Termomechanická analýza

TMA křivky byly získány postupem uvedeným v kapitole 0 a byly z nich odečteny hodnoty teplot skelné transformace  $T_g$ , dilatometrické teploty měknutí  $T_d$  a koeficienty teplotní roztažnosti  $\alpha$  v rozmezí 150-250 °C (viz obrázek 5). Tyto hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 3 a na obrázku 12.

Hodnoty teploty skelné transformace  $T_g$  a dilatometrické teploty měknutí  $T_d$  dosahují maxima u skla s obsahem 16 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Koeficient teplotní roztažnosti  $\alpha$  s rostoucím obsahem oxidu boritého nelineárně klesá.

**Tabulka 3:** Teploty skelné transformace  $T_g$ , dilatometrické teploty měknutí  $T_d$ , a koeficienty teplotní roztažnosti  $\alpha$

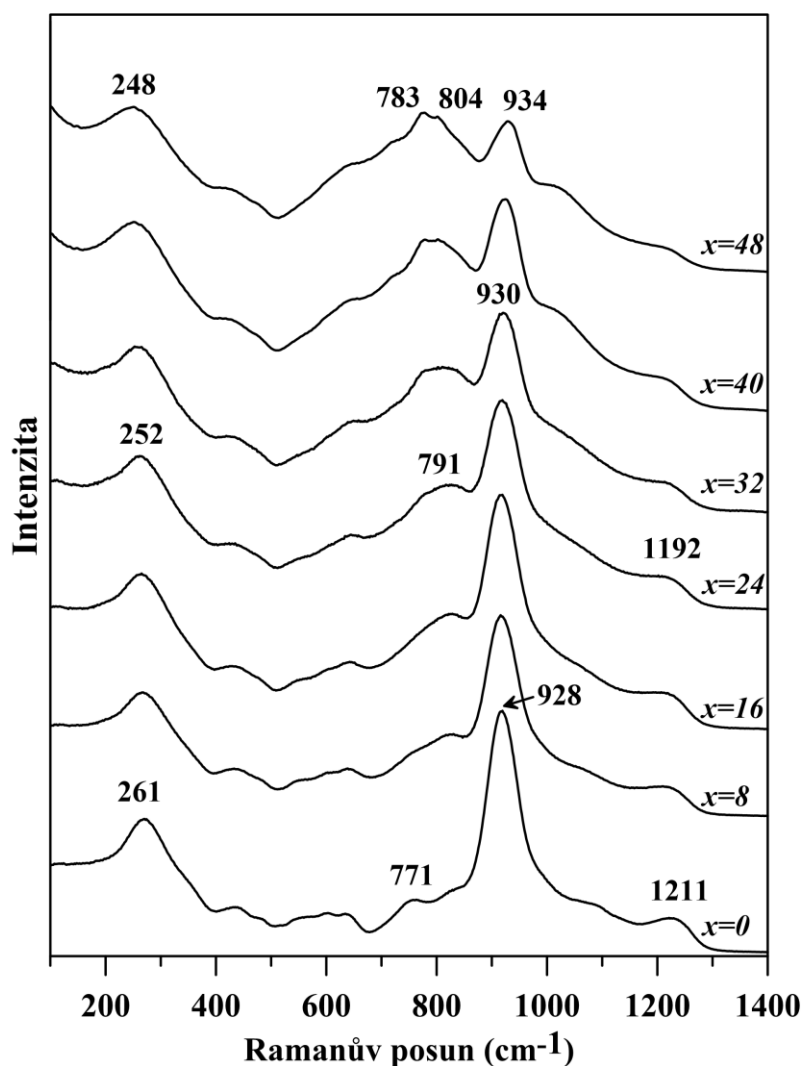
Označení vzorku	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T_g \pm 0,3$	$T_d \pm 0,3$	$\alpha \pm 0,3$ (150–250 °C)
	[mol.%]	[°C]		[ppm/°C]
OB0	0	495	535	16,44
OB8	8	525	559	15,33
OB16	16	528	561	14,57
OB24	24	513	555	13,43
OB32	32	506	547	12,63
OB40	40	484	530	12,21
OB48	48	458	527	11,79



**Obrázek 12:** Teploty skelné transformace  $T_g$ , dilatometrické teploty měknutí  $T_d$ , a koeficienty teplotní roztažnosti  $\alpha$  na složení skel řady  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$

### 4.3. Ramanova spektroskopie

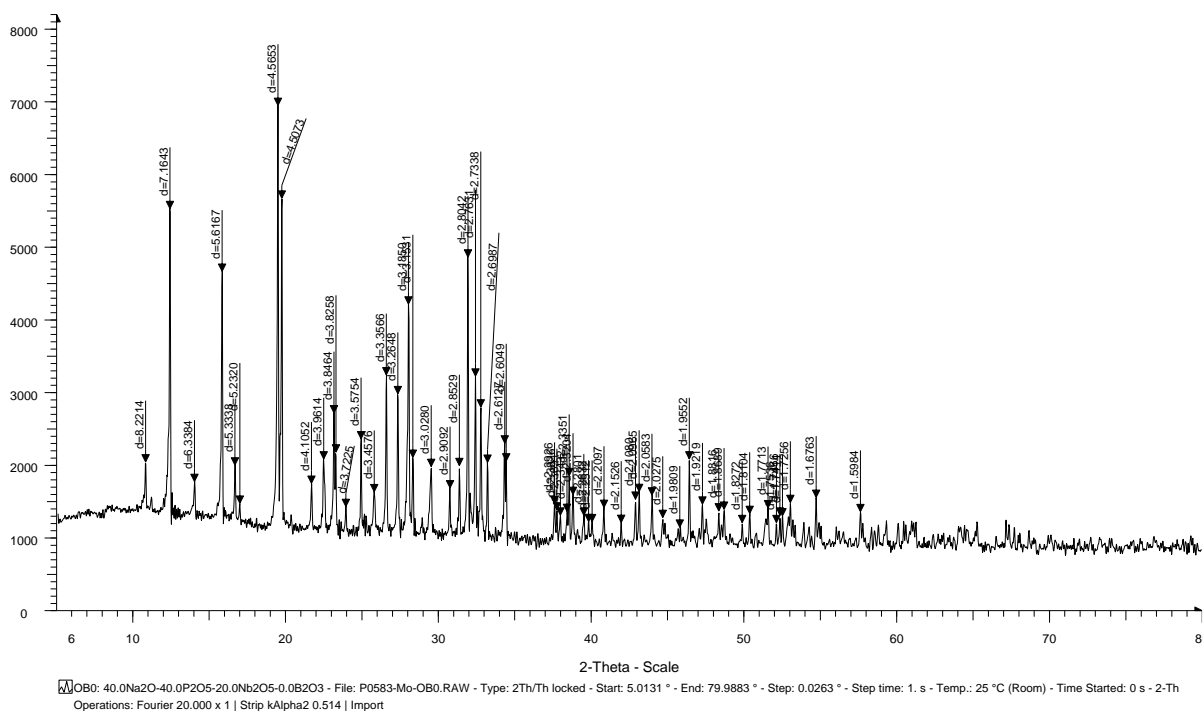
Ramanova spektra skel řady  $(100-x)(0,4\text{Na}_2\text{O}-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,2\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$  jsou uvedena na obrázku 13. Ve spektru výchozího skla  $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5$  dominuje vibrační pás s maximem  $928\text{ cm}^{-1}$ , jehož intenzita klesá s rostoucím obsahem  $\text{B}_2\text{O}_3$ , resp. s poklesem obsahu niobu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ve skelné struktuře od 20 mol.% ( $x = 0$ ) až po 10,4 mol.% ( $x = 48$ ). Tento intenzivní Ramanův pás lze připsat vibračním vazeb Nb-O v izolovaných oktaedrech  $\text{NbO}_6$  [10, 11]. Vzhledem k tomu, že Ramanův rozptyl na těchto oktaedrech je účinnější, než rozptyl na tetraedrech  $\text{PO}_4$  a jednotkách  $\text{BO}_x$ , jsou vibrace fosfátových a borátových strukturních celků v Ramanových spektrech studovaných skel výrazně potlačeny. Fosfátovým celkům lze přiřadit pouze slabý pás s maximem při  $1211\text{ cm}^{-1}$ . Intenzita tohoto pásu s rostoucím obsahem  $\text{B}_2\text{O}_3$  klesá. V Ramanových spektrech skel s obsahem 24-48 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  je patrný nárůst intenzity pásů v oblasti  $773-824\text{ cm}^{-1}$ , což lze s velkou pravděpodobností přisoudit vzniku strukturních jednotek obsahujících vazby B-O-P a B-O-B.



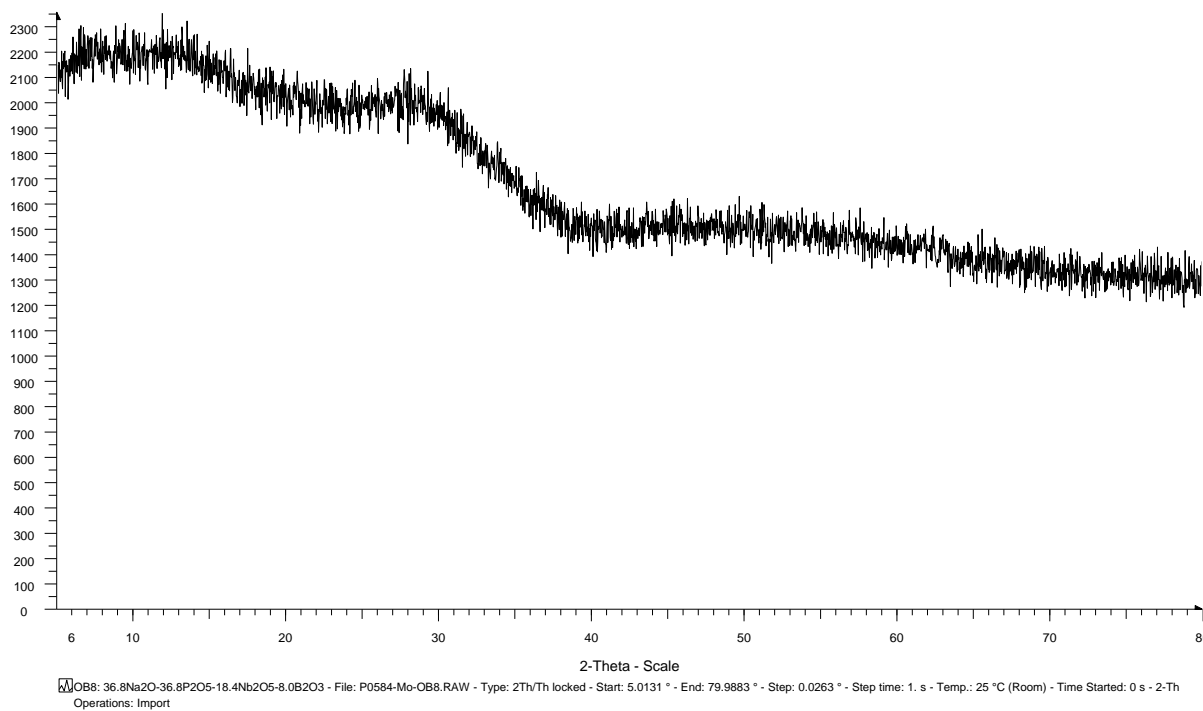
Obrázek 13: Ramanova spektra skel řady  $(100-x)(0,4\text{Na}_2\text{O}-0,4\text{P}_2\text{O}_5-0,2\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$

## 4.4. Rentgenová difrakční analýza

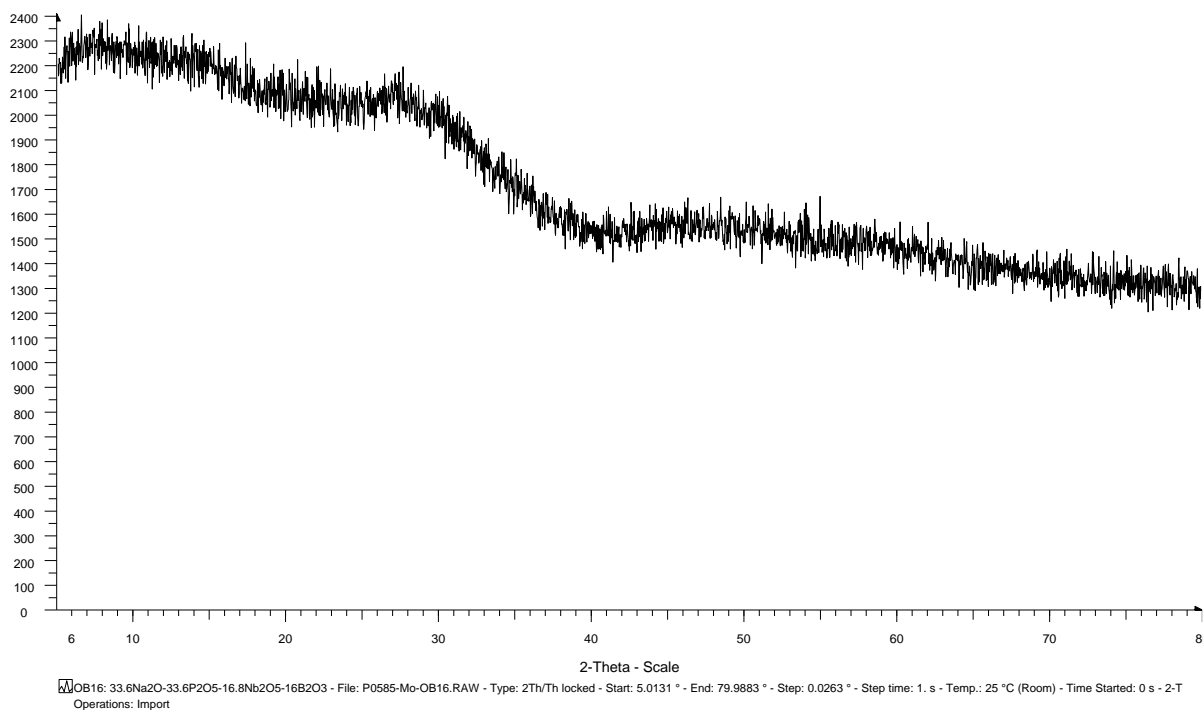
Přítomnost oktaedrických jednotek  $\text{NbO}_6$  ve struktuře studovaných skel je zřejmá nejen z Ramanových spekter, ale jejich přítomnost potvrdila i rentgenová difrakční analýza krystalických vzorků připravených dvouhodinovou temperací skel při teplotách 640-700 °C (viz kapitola 3.2.8). Z rtg difraktogramů těchto vzorků vyplynulo, že při ohřevu výchozího skla (bez  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) vzniká(jí) krystalické fáze, která(ě) se však nepodařilo identifikovat (viz obrázek 14). Vzorky s obsahem 8 a 16 % oxidu boritého zůstaly, amorfni (viz obrázky 15 a 16). V rtg difraktogramech vzorků s obsahem 32-48 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  se začaly objevovat difrakční linie odpovídající monoklinické (viz obrázek 17 a 18) a následně tetragonální strukturní modifikaci sloučeniny  $\text{NbOPO}_4$  (viz obrázky 18-20). Tato sloučenina podle předchozích strukturních studií [12, 13] obsahuje atomy niobu v oktaedrech  $\text{NbO}_6$ . Ve struktuře  $\text{NbOPO}_4$  tyto oktaedry vytváří řetězce s vazbami Nb-O-Nb a vazby Nb-O-P s tetraedry  $\text{PO}_4$ . Vzhledem k tomu, že proces krystalizace podchlazených skelných tavenin obvykle mění pouze uspořádání středního dosahu, lze usuzovat, že atomy niobu tvoří oktaedry  $\text{NbO}_6$  také ve studovaných sklech.



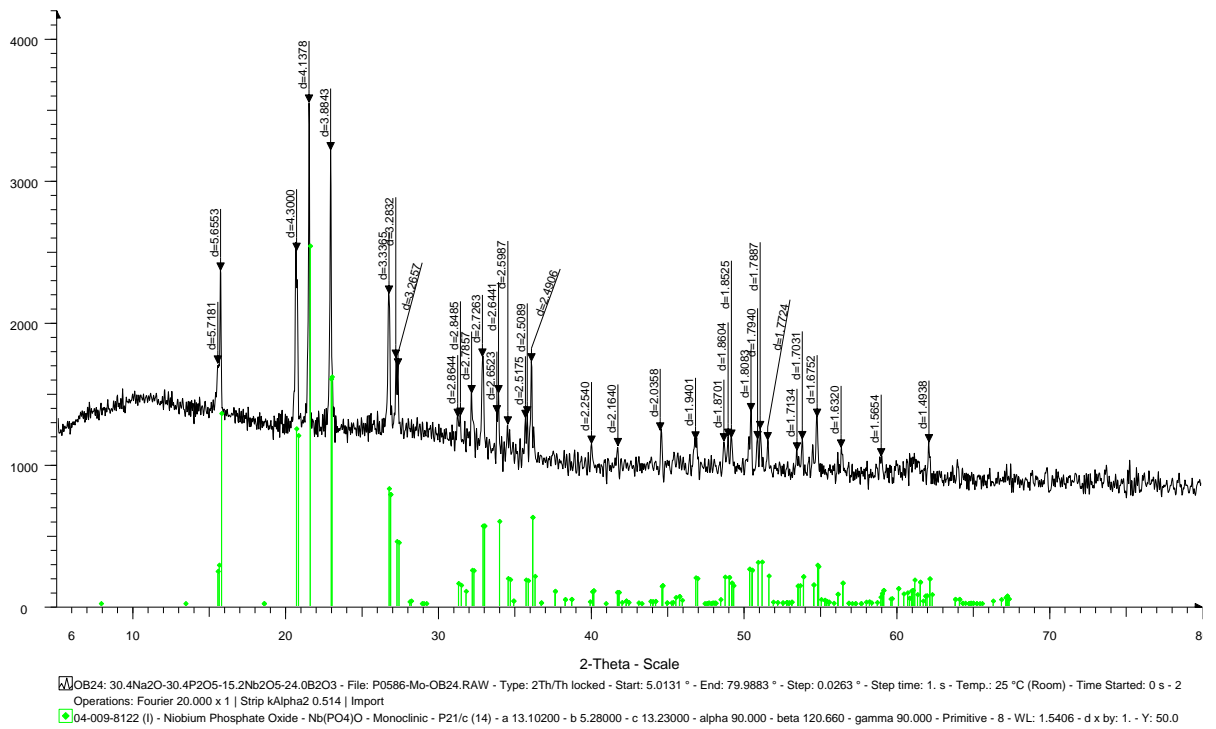
Obrázek 14: Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB0 (40Na<sub>2</sub>O-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)



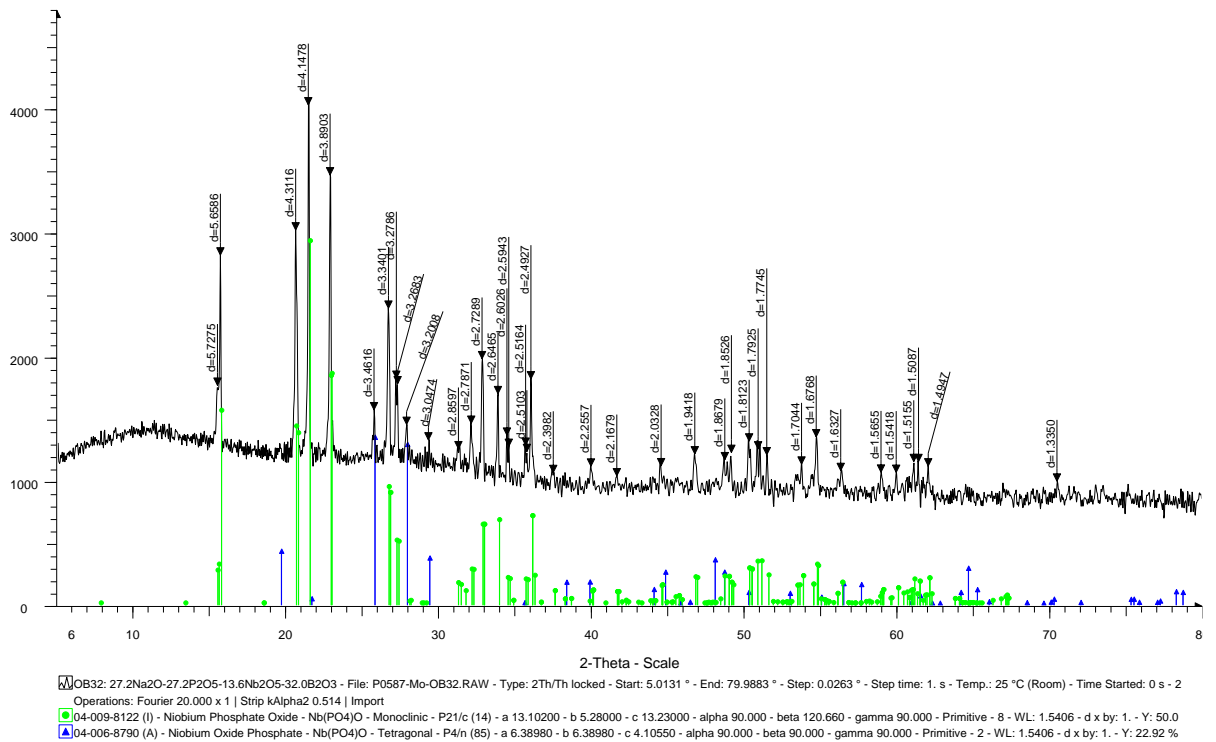
**Obrázek 15:** Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB8 ( $36,8\text{Na}_2\text{O}-36,8\text{P}_2\text{O}_5-18,4\text{Nb}_2\text{O}_5-8\text{B}_2\text{O}_3$ )



**Obrázek 16:** Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB16 ( $33,6\text{Na}_2\text{O}-33,6\text{P}_2\text{O}_5-16,8\text{Nb}_2\text{O}_5-16\text{B}_2\text{O}_3$ )

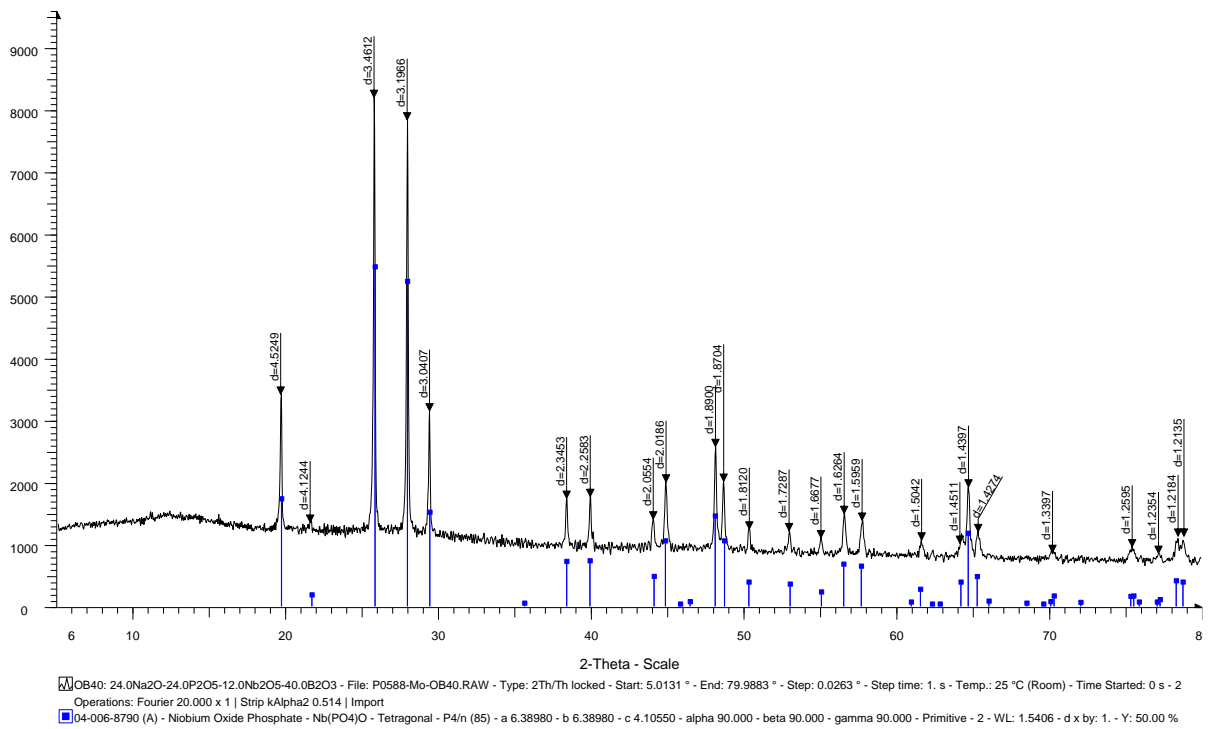


Obrázek 17: Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB24 (30,4Na<sub>2</sub>O-40,4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15,2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-24B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

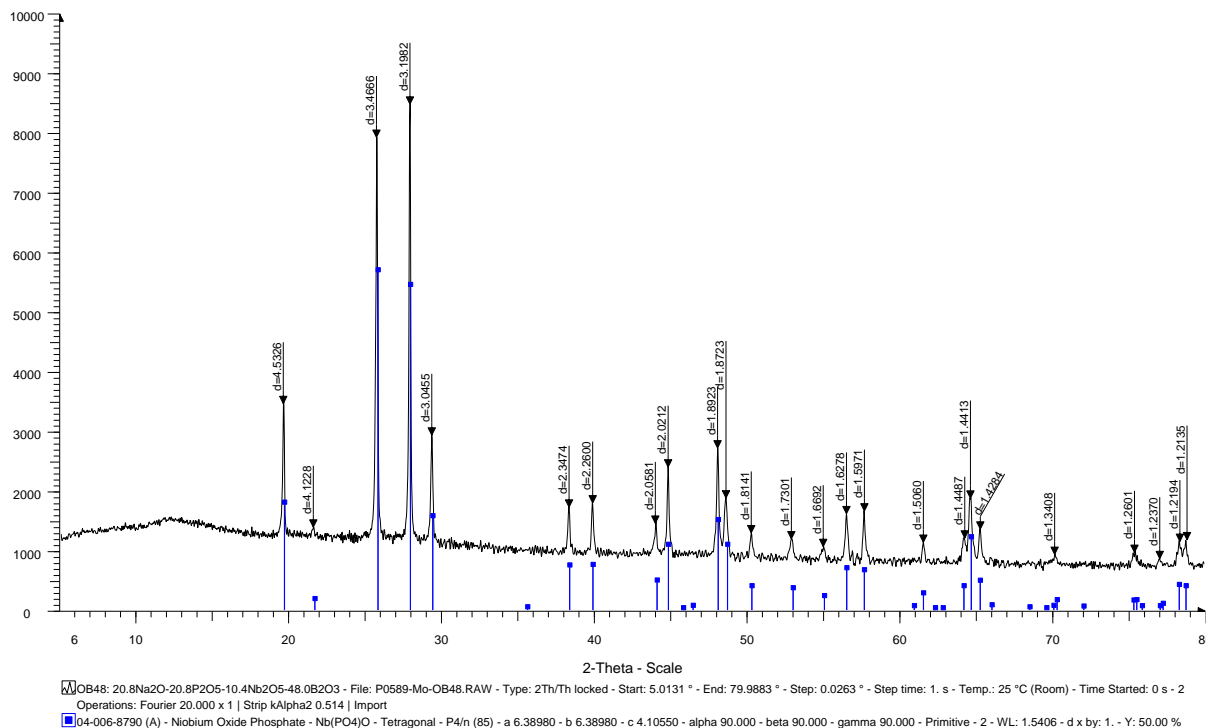


Obrázek 18: Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB32 (27,2Na<sub>2</sub>O-27,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-13,6Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-32B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)





Obrázek 19: Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB40 (24Na<sub>2</sub>O-24P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-12Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



Obrázek 20: Rtg difraktogram temperovaného vzorku OB48 (20,8Na<sub>2</sub>O-20,8P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10,4Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-48B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## 5. Závěr

Tato bakalářská práce je věnována studiu vlastností a struktury sodných niobáto-fosfátových skel s přidavkem oxidu boritého v kompoziční řadě  $(100-x)(40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5)-x\text{B}_2\text{O}_3$ . Celkem bylo syntetizováno 7 vzorků skel s obsahem 0-48 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Vzorky byly čiré se světle žlutým až bezbarvým zabarvením s rostoucím obsahem oxidu boritého.

Měrná hmotnost skel se s rostoucím obsahem oxidu boritého snižovala, což bylo způsobeno substitucí většího celku se složením  $40\text{Na}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Nb}_2\text{O}_5$  lehčím oxidem boritým  $\text{B}_2\text{O}_3$  s nižší molární hmotností. Obdobně s přidavkem oxidu boritého klesá i molární objem, což bylo zapříčiněno snížením počtu atomů ve skelné struktuře.

Vzorky s obsahem oxidu boritého do 32 mol.% byly chemicky vysoce odolné – v destilované vodě se rozpouštěly pouze málo. Vzorky s větším množstvím oxidu boritého se rozpouštěly snáze.

S rostoucí koncentrací oxidu boritého hodnoty indexu lomu pozvolně klesaly v rozmezí 1,66 až 1,62. Hodnoty Abbeova čísla  $v_d$  pro vzorky s rostoucí koncentrací oxidu boritého nelineárně klesaly.

Z termických analýz vyplynulo, že optimální vazebné uspořádání strukturní sítě vykazují skla s obsahem blízkým 12 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , kde teplota skelného přechodu dosahuje svého maxima, a to i přes pokles počtu nevazebných atomů kyslíku při dalším zvyšování obsahu oxidu boritého. Vzorky s obsahem oxidu boritého 8 a 16 mol.% byly velice odolné vůči krystalizaci, což následně dokázala i rtg difrakční analýza.

Termomechanickou analýzou byly zjištěny hodnoty skelné transformace  $T_g$ , dilatometrické teploty měknutí  $T_d$  a koeficient teplotní roztažnosti. Nejvyšší teploty sklené transformace a dilatometrické teploty měknutí dosahoval vzorek s 16 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Koeficient teplotní roztažnosti nelineárně klesal s přidavkem většího množství oxidu boritého.

Ramanova spektroskopie odhalila pás s maximem  $928\text{ cm}^{-1}$  odpovídající vibracím Nb-O v izolovaných oktaedrech  $\text{NbO}_6$ . S přidavkem bóru se začínaly objevovat pásy v rozmezí  $773-824\text{ cm}^{-1}$  což můžeme přisoudit strukturním jednotkám obsahující vazby B-O-P a B-O-B.

Rentgenová difrakce zjistila odolnost proti krystalizaci u skel s 8 a 16 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Pro skla s obsahem 24-48 mol.% byly zjištěny difrakční linie odpovídající monoklinické a následně tetragonální strukturní modifikaci sloučeniny  $\text{NbOPO}_4$ .

## 6. Použitá literatura

- [1] BRIDGE, B and N D PATEL. Composition dependence of the infrared absorption spectra of molybdenum phosphate glasses and some crystalline analogues. *Journal of non-crystalline solids*. 1987, **91**(1), 27–42.
- [2] YAFAN, Qi and He LI. Glass formation, properties and structure of glasses in the P2O5-WO3-K2O-Al2O3 system. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1986, **80**(1), 527–532. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90441-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90441-2)
- [3] SENE, F F, J R MARTINELLI and L.GOMES. Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2004, **348**, 30–37. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.122>
- [4] LEE, Sungho, Hirotaka MAEDA, Akiko OBATA, Kyosuke UEDA, Takayuki NARUSHIMA and Toshihiro KASUGA. Structures and dissolution behaviors of MgO–CaO–P2O5–Nb2O5 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2016, **438**, 18–25. ISSN 0022-3093. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.02.006>
- [5] OBATA, Akiko, Yoshiaki TAKAHASHI, Tomohiro MIYAJIMA, Kyosuke UEDA, Takayuki NARUSHIMA and Toshihiro KASUGA. Effects of Niobium Ions Released from Calcium Phosphate Invert Glasses Containing Nb2O5 on Osteoblast-Like Cell Functions. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2012, **4**(10), 5684–5690. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:[10.1021/am301614a](https://doi.org/10.1021/am301614a)
- [6] ZHAO, Yuanyuan, Yi ZHOU, Junyu YANG, Yongming LI, Longsheng CHENG, Kun WANG, Xudong SUN, Chaoli SUN and Zhenxing QIN. Optimized structural and mechanical properties of borophosphate glass. *Ceramics International* [online]. 2020, **46**(7), 9025–9029. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.150>
- [7] VAN WAZER, J. Phosphorus and its compounds. *Interscience*. 1951, Vol 1 & 2.
- [8] MACKENZIE, J D and Stuart A RICE. Modern Aspects of the Vitreous State. *Physics Today* [online]. 1961, **14**(10), 62. Dostupné z: doi:[10.1063/1.3057162](https://doi.org/10.1063/1.3057162)

- [9] *Edinburgh Instruments: What is the Stokes Shift?* [online]. Livingston: Edinburgh Instruments. 2020. Dostupné z: <https://www.edinst.com/blog/what-is-the-stokes-shift/>.
- [10] CHRISTENSEN, Randilynn, Garrett OLSON and Steve W MARTIN. Structural Studies of Mixed Glass Former  $0.35\text{Na}_2\text{O} + 0.65[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3 + (1 - \text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$  Glasses by Raman and  $^{11}\text{B}$  and  $^{31}\text{P}$  Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2013, **117**(7), 2169–2179. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp308494a
- [11] CARDINAL, T., E. FARGIN, G. LE FLEM, M. COUZI, L. CANIONI, P. SEGONDS, L. SARGER, A. DUCASSE and F. ADAMIETZ. Non linear optical properties of some niobium (V) oxide glasses. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1996, **33**(7), 597–605.
- [12] LONGO, John M., Peder KIERKEGAARD, G. H. SEARLE, Kjartan MARØY, J. BRUNVOLL, E. BUNNENBERG, Carl DJERASSI and Ruth RECORDS. The Crystal Structure of  $\text{NbOPO}_4$ . *Acta Chemica Scandinavica* [online]. 1966, **20**, 72–78. ISSN 0904-213X. Dostupné z: doi:10.3891/acta.chem.scand.20-0072
- [13] LECLAIRE, A., H. CHAHBOUN, D. GROULT and B. RAVEAU. The crystal structure of  $\beta\text{-NbPO}_5$ . *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures* [online]. 1986, **177**(3–4), 277–286. Dostupné z: doi:10.1524/zkri.1986.177.3-4.277