

UNIVERZITA PARDUBICE
Fakulta chemicko-technologická

Termické chování a fyzikálně chemické vlastnosti
skel systému $\text{Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Ondřej Kudla

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Termické chování a fyzikálně chemické vlastnosti skel
systému $\text{Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$

Bakalářská práce

Prohlašuji:

Práci s názvem Termické chování a fyzikálně chemické vlastnosti skel systému $\text{Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, 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 30. 06. 2025

Ondřej Kudla 2025

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu práce prof. Ing. Petru Mošnerovi Dr., za příležitost pracovat v jeho týmu, který se zabývá tímto zajímavým a rozvojovým tématem, za jeho trpělivost a odborné rady při vypracování této práce. Centru materiálů a nanotechnologií FChT za měření vzorků pomocí Ramanové a infračervené spektroskopie, za podpory projektu MŠMT.

Dále bych rád poděkoval Ing. Tomáši Hostinskému za pomoc při přípravě vzorků, měření vzorků a za odborné konzultace.

ANOTACE

Tato práce je věnována studiu skel systému $\text{Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ připravených reakcí H_3PO_4 , V_2O_5 , ZnO a Li_2CO_3 a zahřátím výchozí směsi na teplotu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ a ochlazením taveniny v předehřátých grafitových forem. Celkem bylo syntetizováno 8 vzorků v kompoziční řadě $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O-30ZnO})\text{-xV}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$ s obsahem 0-60 mol.% V_2O_5 . U připravených vzorků byly zjišťovány fyzikálně-chemické vlastnosti (molární objem, měrná hmotnost, chemická odolnost) a termické chování vzorků skel. Termická chování byla studována pomocí diferenční termické analýzy, termomechanické analýzy a pomocí žárové mikroskopie. Ke studiu struktury skel byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a Ramanova spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fosfátová skla, oxid vanadičný, struktura, vlastnosti, termické chování

TITLE

Thermal Behavior and Physico-Chemical Properties of Glasses in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ System

ANNOTATION

This work is devoted to the study of glasses of the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system prepared by the reaction of H_3PO_4 , V_2O_5 , ZnO and Li_2CO_3 and heating the starting mixture to a temperature of $1200\text{ }^\circ\text{C}$ and cooling the melt in preheated graphite molds. A total of 8 samples were synthesized in the composition series $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O-30ZnO})\text{-xV}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$ with a content of 0-60 mol.% V_2O_5 . The physicochemical properties (molar volume, specific gravity, chemical resistance) and thermal behavior of the glass samples were determined for the prepared samples. Thermal behavior was studied using differential thermal analysis, thermomechanical analysis and thermal microscopy. Infrared spectroscopy with Fourier transform and Raman spectroscopy were used to study the structure of the glasses.

KEYWORDS

Phosphate glasses, vanadium pentoxide, structure, properties, thermal behavior

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	8
ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1 Rozdělení materiálů.....	11
1.2 Sklo	11
1.3 Fosfátová skla.....	12
1.3.1. Struktura fosfátových skel.....	12
1.3.2. Fosfátová skla s oxidem vanadičným	14
1.4 Metody použité k analýze skel	14
1.4.1 Diferenční termická analýza.....	14
1.4.2 Žárová mikroskopie	15
1.4.3 Termomechanická analýza	15
1.4.4 Ramanova spektroskopie.....	16
1.4.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	17
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
2.1 Příprava skel.....	18
2.2 Charakterizace skel.....	18
2.2.1 Měrná hmotnost a molární objem.....	18
2.2.2 Chemická odolnost.....	19
2.2.3 Struktura	20
2.3 Termické chování	20
2.3.1 Diferenční termická analýza.....	20
2.3.2 Termomechanická analýza	21
2.3.3 Žárová mikroskopie	22
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	23
3.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel	23
3.1.1 Měrná hmotnost a molární objem skel.....	24
3.1.2 Chemická odolnost.....	25
3.2 Termické chování skel	30
3.2.1 Diferenční termická analýza.....	30

3.2.2 Termomechanická analýza	32
3.2.3 Žárová mikroskopie	33
3.3 Struktura skel.....	35
3.3.1 Ramanova spektroskopie.....	35
3.3.2 Infračervená spektroskopie.....	36
4 ZÁVĚR.....	39
5 POUŽITÁ LITERATURA	41

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Závislost změny entalpie skla na teplotě chlazení [3].....	12
Obrázek 2: Fosfátové skupiny a jejich příslušné Q-symboly [4].....	13
Obrázek 3: Schematické zobrazení žárového mikroskopu: 1 (halogenová lampa), 2 (pec), 3 (vzorek), 4 (podložka), 5 (držák) vzorku, 6 (kamera), 7 (počítač); [10].	15
Obrázek 4: Schématický diagram FTIR spektrofotometru [11]	17
Obrázek 5: DTA křivka skla o složení $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ a způsob jejího vyhodnocení	21
Obrázek 6: TMA křivka skla o složení $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ a způsob jejího vyhodnocení	22
Obrázek 7: Postupná změna tvaru práškového vzorku skla se zvyšující se teplotou.....	22
Obrázek 8: Objemové vzorky skel připravené v kompoziční řadě $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	23
Obrázek 9: Práškové formy skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	24
Obrázek 10: Měrná hmotnost a molární objem vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	25
Obrázek 11: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 1 dni v destilované vodě.....	26
Obrázek 12: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 4 dnech v destilované vodě.....	26
Obrázek 13: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 6 dnech v destilované vodě.....	26
Obrázek 14: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 12 dnech v destilované vodě.....	26
Obrázek 15: Relativní úbytek hmotnosti objemových vzorků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech rozpoštění v destilované vodě.....	27
Obrázek 16: Rychlost rozpouštění vzorků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	28
Obrázek 17: Měrná elektrická vodivost, κ , vodných výluhů skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech loužení.....	29
Obrázek 18: DSC křivky vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	31
Obrázek 19: Teplota skelné transformace, T_g , a teplota krystalizace, T_p , skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	32
Obrázek 20: Teplota skelné transformace, T_g , a dilatometrická teplota měknutí, T_d , vzorků skel řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	33
Obrázek 21: Žárové mikroskopické křivky vzorků skel řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	34
Obrázek 22: Ramanovo spektrum skla $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$	35
Obrázek 23: Naměřená infračervená spektra metodou FTIR vzorků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	38
Tabulka 1: Teoretické složení vzorků skel připravených v kompoziční řadě $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	18
Tabulka 2: Měrná hmotnost a molární objemy vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$	24
Tabulka 3: Změna hmotnosti vzorků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech loužení ve vodě	27

Tabulka 4: Vypočtená rychlost rozpouštění, DR, objemových vzorků skel kompoziční řady (100-x)(30Li ₂ O-30ZnO)-xV ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅ po 1-12 dnech loužení v destilované vodě	28
Tabulka 5: Měrná elektrická vodivost roztoků skel (100-x)(30Li ₂ O-30ZnO)-xV ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅ po 1-12 dnech loužení v destilované vodě	29
Tabulka 6: Termoanalytické parametry vzorků skel kompoziční řady (100-x)(30Li ₂ O-30ZnO)-xV ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	31
Tabulka 7: Termomechanické parametry skel v závislosti na obsahu V ₂ O ₅ ve sklech (100-x)(30Li ₂ O-30ZnO)-xV ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	32
Tabulka 8: Teplota tečení, Tf, vzorků skel řady (100-x)(30Li ₂ O-30ZnO)-xV ₂ O ₅ -40P ₂ O ₅	34

ÚVOD

Anorganická skla patří mezi materiály využívané lidstvem po dobu několika staletí. Postupem času vzrůstal počet skel s různým chemickým složením, tak i znalosti o jejich výrobě a vlastnostech. V současnosti se anorganická skla uplatňují v různých odvětvích průmyslu, nacházejí nová využití a jsou nedílnou součástí moderní doby. Výhodou skelných materiálů je fakt, že podle využití se mohou měnit jejich vlastnosti jednoduchou modifikací jejich složením.

Informace o sklech a jejich vlastnostech vzrůstaly již v minulých stoletích, ale poznatky o jejich struktuře začaly přibývat až ve 20. století. Výzkum struktury skel se rozvíjí v posledních letech hlavně proto, že se v minulém století rozvíjely i způsoby, jak tyto materiály lépe studovat, a zcela nové metody zkoumání materiálů. Pro studium struktury skel jsou hojně využívány metody difrakce neutronů, elektronů a rentgenového záření. Velkým přínosem se však staly metody nukleární magnetické rezonance, které jsou selektivní, u nichž se výrazně rozvinula technická stránka experimentů. Nadále jsou též využívány metody vibrační spektroskopie jako Ramanova a infračervená spektroskopie.

Nejvíce rozšířená jsou samozřejmě skla silikátová vyráběná jako obalová, tabulová nebo jako skelná vlákna. Ostatní skelné materiály se sice vyrábějí v menším množství, ale mají své velké uplatnění v optice, optoelektrických zařízeních apod. Mezi skelné materiály, jimž je v posledních letech věnována velká pozornost, patří fosfátová skla, která nalézají uplatnění jako materiály pro lasery, skelné pájky, skla pro ukládání radioaktivních odpadů nebo zatím experimentálně – jako součásti katod elektrických článků.

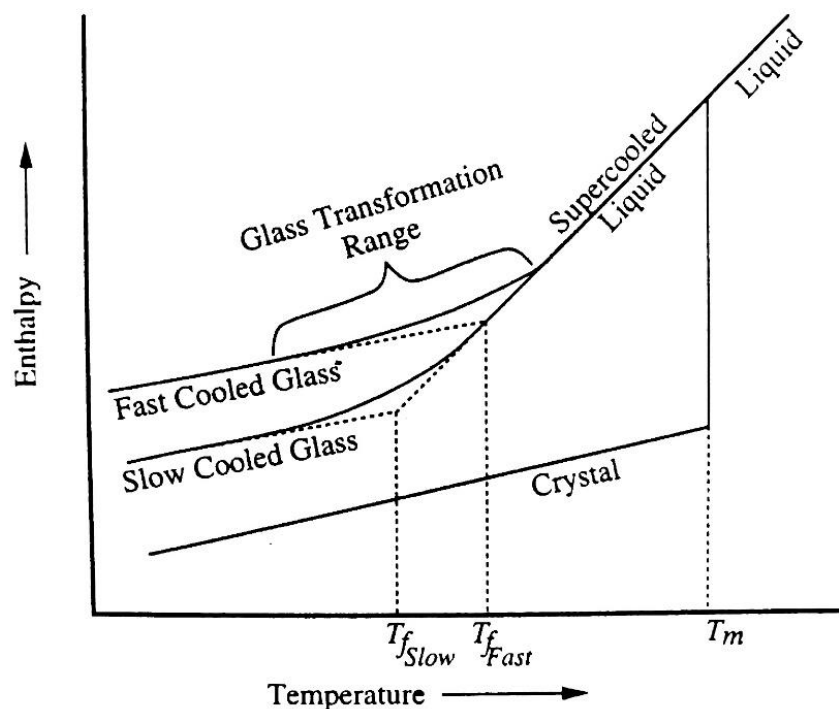
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Rozdělení materiálů

Materiály lze rozdělit mnoha způsoby na různé kategorie, například podle jejich vlastností, původu materiálu nebo podle jejich struktury. Vzhledem k zaměření této práce se budeme věnovat především materiálům pevného skupenství. Pevné materiály můžeme rozdělovat na krystalické a amorfnní podle periodicity uspořádání jejich atomů. Uspořádání rozlišujeme na dlouhou a na krátkou vzdálenost. Uspořádání na dlouhou vzdálenost představuje pravidelné uspořádání ve vzdálenostech delších než 14 Å a hovoříme pak o krystalických materiálech. Uspořádání jejich atomů je tedy periodické s výjimkou defektů, popřípadě příměsí. Uspořádání na vzdálenost kratší než 14 Å, kde se zachovává správný počet vazeb pro každý atom, nazýváme uspořádáním na krátkou vzdálenost. Materiály s uspořádáním pouze na krátkou vzdálenost nazýváme amorfnní. Skla jsou příkladem amorfnních materiálů s uspořádáním na krátkou vzdálenost [1][2].

1.2 Sklo

Jako sklo je označována amorfnní látka, která vznikla rychlým ochlazením taveniny a postrádá uspořádání na dlouhou vzdálenost. Sklo pouze obsahuje uspořádání na krátkou vzdálenost. Toho je docíleno dostatečně rychlým zchlazením taveniny, aby tavenině nebyla umožněna tvorba krystalové struktury. Při zchlazení taveniny pod bod tání, T_m , nedochází u sklotvorných látek k přeměně na krystalické, ale dochází ke vzniku podchlazené kapaliny. Tento proces lze zaznamenat výraznou změnou entalpie nebo objemu taveniny. Postupným chladnutím taveniny dochází ke zvyšování viskozity a mírnému poklesu entalpie, tento jev je důsledkem přeskupování atomů. Nedochází však k takovému uspořádání jako je tomu tak u krystalických látek, nastává pouze uspořádání na krátkou vzdálenost. Chlazením dochází k takovému vzrůstu viskozity a snížení energie, že se atomy nemohou dále přeskupovat. Entalpie se začne zarovnávat do rovnovážné křivky postupně klesajícího sklonu chladnutí, dokud není určována tepelnou kapacitou ztuhlé taveniny. Viskozita nyní nabývá takových vysokých hodnot, že se struktura taveniny zafixuje a dále se již nevyskytuje žádná závislost struktury na teplotě. Při této viskozitě se látka začíná chovat jako látka pevná. Teplotní oblast ležící mezi mezemi, kde entalpie odpovídá podchlazené tavenině a ztuhlé pevné látce se nazývá oblast skelné transformace. Teplota skelné transformace T_g , není materiálovou konstantou, jelikož při ní nedochází k termodynamické rovnováze mezi kapalnou a pevnou fází.[1][3]



Obrázek 1: Závislost změny entalpie skla na teplotě chlazení [3]

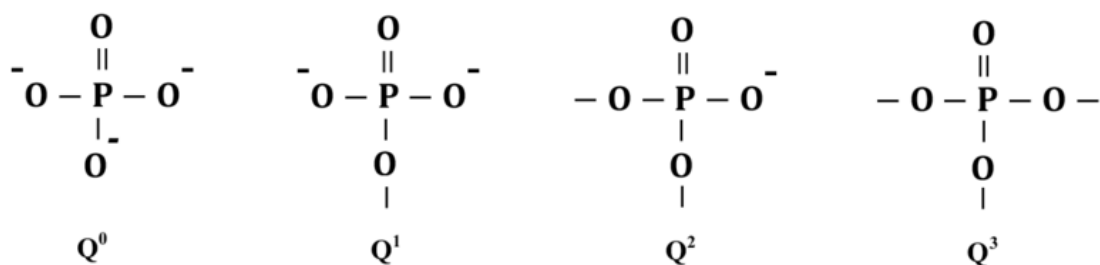
1.3 Fosfátová skla

1.3.1. Struktura fosfátových skel

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

Základem pro odlišné vlastnosti fosfátových a silikátových skel je elektronová konfigurace fosforu a křemíku. Fosfor má o jeden valenční elektron více než křemík a tento elektron, delokalizovaný na vazbách P-O, způsobuje jejich zkrácení. Při znázorňování struktury fosfátových skel se zkrácení vazeb v tetraedrech PO_4 často vyjadřuje jako jedna delokalizovaná π vazba (P=O). Ve vazbách Si-O u tetraedrů SiO_4 vzhledem k menšímu počtu valenčních elektronů žádné dvojné vazby (zkrácení vazeb) pozorovány nebyly.

Van Wazer navrhl znázornění strukturních jednotek fosfátových skel podle počtu vazebných atomů kyslíků v tetraedru. Mřížka fosfátových skel může být tedy tvořena čtyřmi základními typy. Na obrázku 2 jsou znázorněny rozvětvené strukturní celky; obvykle jsou označovány jako (Q^3), střední celky (Q^2), koncové celky (Q^1) a orthoskupiny (Q^0). [3]



Obrázek 2: Fosfátové skupiny a jejich příslušné Q-symboly [4]

V těchto jednotkách jsou tři odlišné typy kyslíku: můstkový kyslík (vazba P-O-P), nemůstkový kyslík (P-O-) a kyslík s dvojnou vazbou (P=O). Podle počtu můstkových atomů kyslíku jsou tyto celky označovány Q^n , kde n je počet můstkových atomů kyslíku. Strukturální celek Q^3 má tři můstkové atomy kyslíku a jeho přítomnost ve sklech vede k maximálně zesíťované struktuře, Q^2 je strukturální celek v nerozvětveném řetězci (dva můstkové atomy kyslíku), Q^1 je koncový strukturální celek (jeden můstkový atom kyslíku) a Q^0 je orthofosfátový anion bez můstkových atomů. [5]

S rostoucím množstvím přidávaných modifikujících oxidů do fosfátových skel se zpravidla strukturální celky mění v pořadí $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$. Jestliže je tedy např. přidáván jednomocný oxid M_2O k oxidu fosforečnému P_2O_5 ve sklech typu $xM_2O-(1-x)P_2O_5$, mění se strukturální celky z typu Q^3 postupně na typ Q^2 , pak na Q^1 a nakonec až na Q^0 . Samotný skelný oxid fosforečný obsahuje pouze strukturální celky typu Q^3 .

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

- ultrafosfáty mající $x = 0-0,5$ (obsah P_2O_5 je tedy 50-100 %), které obsahují statisticky zastoupené strukturální celky Q^3 a Q^2 ,
- metafosfáty ($x = 0,5$), jež obsahují strukturální celky pouze typu Q^2 ,
- polyfosfáty ($x > 0,5$), které obsahují strukturální celky Q^2 a Q^1 ,
- ortofosfáty ($x = 0,75$) s poměrem $M_2O/P_2O_5 = 1/3$, které obsahují strukturální celky Q^0 .

Studie fosfátových skel se většinou zabývají nejen jejich vlastnostmi, ale též jejich strukturou a hledáním relací mezi složením skla, jeho strukturou a vlastnostmi. V posledních dvaceti letech se též rozrostly experimentální metodiky studia struktury skel o nové metody, jako jsou nukleární magnetická rezonance nebo rozptyl neutronů na amorfních látkách. Tyto metody umožňují získat nové informace, jako uspořádání krátkého dosahu ve sklech – tedy nejbližšího koordinačního okolí jednotlivých atomů, taktéž uspořádání středního dosahu ve sklech, které

umožňují zjistit, jak jsou navzájem elementární strukturní celky propojeny. Pochopitelně jednodušší je řešení struktury v případech dvousložkových systémů, tedy binárních fosfátových skel, kde je oxid fosforečný kombinován jen s jedním oxidem, jako oxidy jednomocných nebo dvojmocných kovů. Složitější situace je pak u skel ternárních [6].

1.3.2. Fosfátová skla s oxidem vanadičným

Oxid vanadičný V_2O_5 patří mezi oxidy přechodných kovů. Komerčně prodáváný oxid vanadičný je zbarven do pestře oranžové barvy. Oxid vanadičný má celkem nízký bod tání, $690\text{ }^\circ\text{C}$. V_2O_5 má vrstevnatou orthorombickou strukturu skládající se ze zig-zag pásů čtyřstěnných pyramid VO_5 . V této krystalové struktuře pak vznikají různá reaktivní místa, díky čemuž má hlavní uplatnění jakožto průmyslový katalyzátor [7].

Oxid vanadičný jako jiné oxidy přechodných kovů ovlivňuje optické vlastnosti, zejména absorpci světla, taktéž ale dává sklům polovodivé vlastnosti, které se projevují v závislosti na koncentraci dopantu. Oxid vanadičný pak ve skle vytváří různé struktury, v závislosti na svém oxidačním stavu, které tyto vlastnosti ovlivňují. Vanad se nachází v oxidačních stavech V^{4+} , vanadylové ionty (VO^{2+}), tvořící deformované oktaedrické nebo tetraedrické struktury a V^{5+} (VO_5), které tvoří pyramidové struktury. [8]

1.4 Metody použité k analýze skel

1.4.1 Diferenční termická analýza

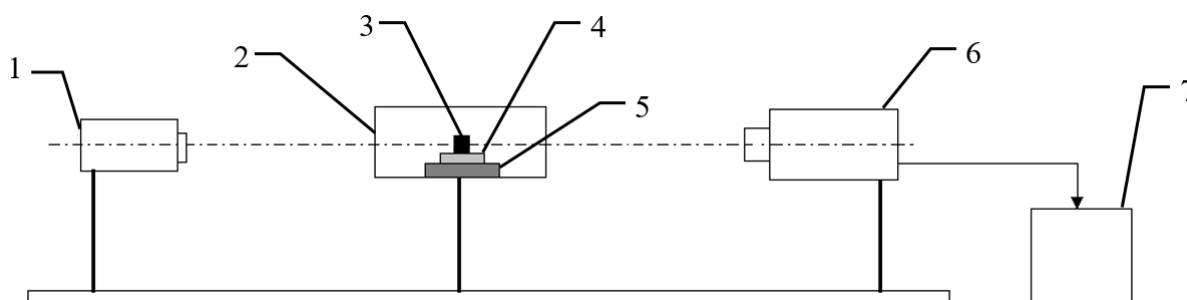
Diferenční termická analýza (DTA) je metoda založená na sledování rozdílů mezi vzorkem a standardní látkou, např. Al_2O_3 , které jsou ohřívány stejnou rychlostí a za stejných podmínek. Sleduje se uvolněná nebo pohlcená energie vzorku vůči standardní látce. Ke změně energie dochází vlivem fyzikálních změn nebo chemických reakcí probíhajících ve zkoumané látce, jako je například změna skupenství či fázová přeměna. Metoda DTA zaznamenává hlavně pochody spojené se změnou entalpie, ΔH , jako jsou: tání, vypařování, sublimace, přeměny modifikací, rozklady, dehydratace, oxidace a jiné. Změny entalpie se na DTA křivce projeví jako exotermní nebo endotermní píky. Je domluveno vědeckou komunitou, že exotermní píky jsou orientovány směrem vzhůru, endotermní píky směřují dolů a teplota vzrůstá zleva doprava. Tvar DTA křivky je ovlivňován celou řadou faktorů, ty jsou rozděleny do tří skupin. V první skupině jsou změny plynoucí z koncepce zařízení (umístění teplotního čidla, druhu kelímku), druhá skupina zahrnuje vliv experimentálních podmínek (rychlost ohřevu, typ atmosféry v pracovní komůrce a její rychlost proudění) a do třetí skupiny patří chemické a fyzikální

vlastnosti vzorku (velikost a geometrie částic, stlačení vzorku, hmotnost vzorku, ředění vzorku s inertním materiálem) [9].

1.4.2 Žárová mikroskopie

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

Přístroj je tvořen třemi základními jednotkami upevněnými na optické lavici dlouhé přibližně 1,5 m (obr. 3). Světelný zdroj (halogenová lampa), který osvětluje vzorek z jedné strany, elektrická pec s vodním chlazením a držákem vzorku a v neposlední řadě snímací jednotka, která umožňuje zachycení obrazu z opačné strany vzorku, než která je osvětlena, a to ve formě fotografií nebo videa. Jak již bylo zmíněno, používají se především práškové vzorky, které se lisují pomocí ručních lisů do tvaru válce (o velikosti přibližně 3 mm na výšku i v průměru) a umísťují se na nosič vzorku, což je obvykle destička ze žáruvzdorného materiálu jako je korund, platina nebo grafit [10].



Obrázek 3: Schematické zobrazení žárového mikroskopu: 1 (halogenová lampa), 2 (pec), 3 (vzorek), 4 (podložka), 5 (držák) vzorku, 6 (kamera), 7 (počítač); [10].

1.4.3 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza je skupina experimentálních metod založená na měření mechanických vlastností vzorků při jejich ohřevu či chlazení konstantní rychlostí. Měřenou vlastností je deformace vzorku zatíženého konstantním napětím. Podle způsobu namáhání vzorku se tyto metody liší. Přívodem tepelné energie se zvětšují vibrace strukturních částic tuhé

látky kolem rovnovážných poloh, a to způsobuje zvětšení objemu vzorku. Fázové změny v látce, jako je například teplota skelné transformace, T_g , nebo dilatometrická teplota měknutí, T_d , jsou pozorovány s dodáním dostatečného množství tepla. Při vysoké teplotě, kdy je tepelná energie vyšší než vazebná energie mezi částicemi, dojde k uvolnění vazeb a tuhá látka roztaje. Čím jsou vazby pevnější, tím méně dochází ke změně objemu. Míra změny objemu je charakterizována teplotním koeficientem α (1),

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

kde α je střední tepelná roztažnost, ΔL je změna délky vzorku, L_0 je původní délka vzorku a ΔT je rozdíl teplot, T_1 a T_2 je střední tepelná roztažnost v teplotním intervalu. [11]

1.4.4 Ramanova spektroskopie

Podstatou Ramanovy spektroskopie je měření rozptylu monochromatického záření, které se neabsorbuje zkoumaným vzorkem.

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

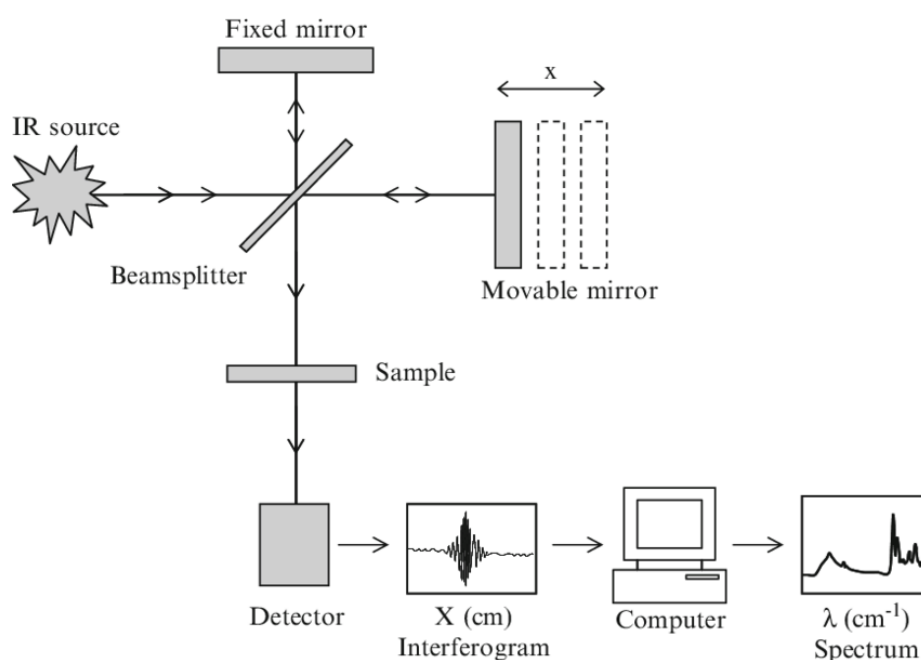
Jen malá část z rozptýleného záření je rozptýlena neelasticky, to znamená, že vlnová délka (nm) rozptýleného záření je odlišná od vlnové délky záření zdroje. Tento jev je znám jako Ramanův rozptyl. Fotony při neelastické srážce s elektrony atomů, které v rámci molekuly vykonávají vibrační pohyb, změní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

Vzhledem k tomu, že je přítomnost elektronů ve vyšším vibračním stavu daleko méně pravděpodobná, je zřejmé, že anti-Stokesovy linie budou méně intenzivní než linie Stokesovy, které z tohoto důvodu tedy bývají využívány při analýze vzorků. Protože je na změnu vibračních stavů různých strukturních celků potřeba rozdílná energie, vznikají charakteristická spektra pro konkrétní chemické látky [12].

1.4.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Jedná se o metodu založenou na interferenčním principu (skládání vln záření), kdy vzorek je ozařován polychromatickým zářením.

Interferencí svazků s rozdílnou vlnovou délkou pak dochází ke vzniku interferogramu, který obsahuje informace o infračerveném absorpčním spektru. Interferogram následně projde matematickou operací (Fourierovou transformací), ze které se získá infračervené spektrum. Tato metoda měření je nedestruktivní a měří v rozsahu 400 až 4000 cm^{-1} . Schéma FTIR spektrofotometru je zobrazeno na obrázku 4. Tato metoda je dlouho používána, a proto existují různé varianty měření. Jednou takovou metodou je ATR.[9]



Obrázek 4: Schématický diagram FTIR spektrofotometru [11]

Metoda ATR (Zmírněný celkový odraz, z anglického Attenuated Total Reflection), je založena na vnitřním odrazu záření při totálním odrazu záření při úhlech větších, než je kritický úhel. Tato metoda má svůj název kvůli absorpci vzorku, který snižuje množství totálně vnitřně odraženého záření.

Dopadající záření u této metody proniká do malé hloubky uvnitř vzorku. Na rozdíl od jiných metod infračervené spektroskopie objektiv obsahuje materiál s vysokým indexem lomu, takzvaný ATR krystal. Ten musí být během měření v přímém kontaktu s měřeným vzorkem, aby se zaručilo totálního odrazu. Výsledkem těchto měření je absorpční infračervené spektrum. [9][12]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava skel

Vzorky skel studovaného systému byly připraveny podle kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, v množství 25 g z uhličitanu lithného, oxidu zinečnatého, oxidu vanadičného a 85% kyseliny fosforečné v platinových kelímcích. Do kelímku bylo odměřeno vypočtené množství 85% kyseliny fosforečné, následně byly do kelímku po malých množstvích a za neustálého míchání přidávány navážené sypké komponenty (oxid vanadičný, oxid zinečnatý a uhličitan lithný), dopočtené tak, aby odpovídaly chemickému složení podle tabulky 1. Vzniklá směs byla kalcinována v kelímkové peci a probíhala při teplotách 200 °C a poté byla teplota zvýšena na 600 °C. Při této teplotě bylo sklo udržováno po dobu dvou hodin. Po ukončení kalcinace byl platinový kelímek vložen do tavicí pece, u které byla nastavena teplota na hodnotu 1200 °C. Tavenina byla ponechána na maximální teplotě po dobu 10 minut. Před odléváním byla tavenina homogenizována promícháním obsahu kelímku a kelímek byl poté zpětně umístěn do tavicí pece. Po opětovném dosažení maximální teploty byla následně tavenina vylita do přehřáté grafitové formy. Po vychladnutí byly objemové vzorky uchovávány v zipovém sáčku umístěném v exikátoru se silikagelovou náplní, aby se omezila interakce vzorku se vzdušnou vlhkostí.

Tabulka 1: Teoretické složení vzorků skel připravených v kompoziční řadě $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

	Složení	[mol.%]	
ZnO	Li ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅
30	30	0	40
25	25	10	40
20	20	20	40
15	15	30	40
10	10	40	40
5	5	50	40
2,5	2,5	55	40
0	0	60	40

2.2 Charakterizace skel

2.2.1 Měrná hmotnost a molární objem

Pro stanovení měrné hmotnosti ρ skla byla použita Archimédova metoda, spočívající ve zvážení vzorku na váhách a následné opětovné vážení vzorku ponořeného do toluenu, zavěšeného ve stojanu mimo váhu. Následné rozdíly hmotností se využijí ve vztahu (2).

$$\rho_s = \rho_l \cdot \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

Kde m_1 je hmotnost vzorku (g) před ponořením do toluenu, m_2 , je hmotnost vzorku (g) ponořeného do toluenu, ρ_l je měrná hmotnost toluenu ($0,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a ρ_s měrná hmotnost vzorku skla.

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

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

K určení střední molární hmotnosti byl použit vztah (4),

$$\bar{M} = a \cdot M(\text{Li}_2\text{O}) + b \cdot M(\text{ZnO}) + c \cdot M(\text{V}_2\text{O}_5) + d \cdot M(\text{P}_2\text{O}_5) \quad (4)$$

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

2.2.2 Chemická odolnost

Důležitým parametrem skla je jeho chemická odolnost. Jedním z hlavních kritérií chemické odolnosti skel je jejich rozpustnost ve vodě. Měření rozpustnosti skel bylo prováděno v Erlenmayerových baňkách ve 200 ml destilované vody. Před analýzou byly digitálním posuvným měřítkem zjištěny rozměry vzorků a na analytických vahách jejich hmotnost. Vzorky byly následně protřepávány na třepačce v destilované vodě v rozmezí 1-12 dnů, vždy ve stejnou dobu. Poté byly vzorky přefiltrovány, usušeny a opět zváženy na analytických vahách a navraceny do původního roztoku. Z naměřených dat byla vypočítána rychlost rozpouštění vzorků podle vztahu (5),

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

kde m_1 je původní hmotnost vzorku [g], m_2 je hmotnost vzorku po rozpuštění [g], A je výchozí povrch vzorku [cm^2], t je doba rozpouštění [min] a DR je rychlost rozpouštění [$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$].

2.2.3 Struktura

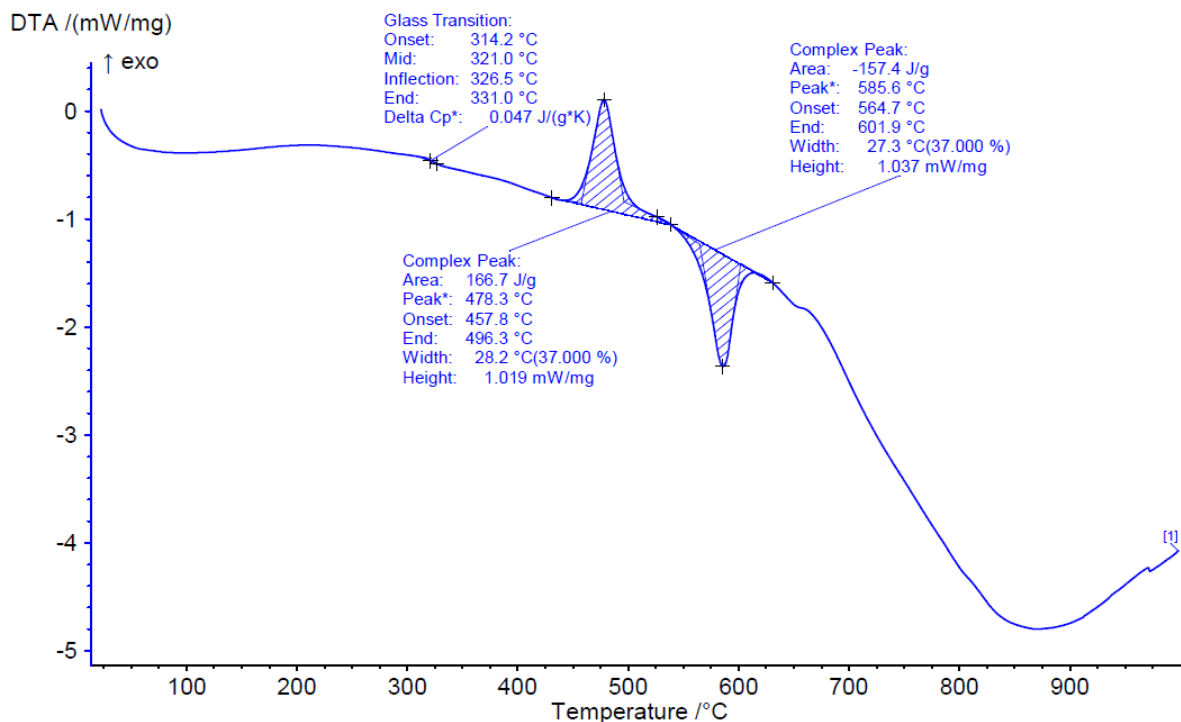
Pro měření Ramanových spekter byl využit spektrometr Nicolet DXR SmartRaman od firmy Thermo Fisher Scientific, který byl osazen excitačním laserem typu Nd:YAG o vlnové délce 532 nm. Rozmezí snímání načtených spekter bylo 55-1500 cm^{-1} a počet prováděných skenů byl 200.

K měření infračervených spekter byl použit přístroj FT IR spectrofotometr Vertex 70v od firmy Burker. Jako ATR krystal byl použit diamant. U měření bylo celkem provedeno 64 skenů.

2.3 Termické chování

2.3.1 Diferenční termická analýza

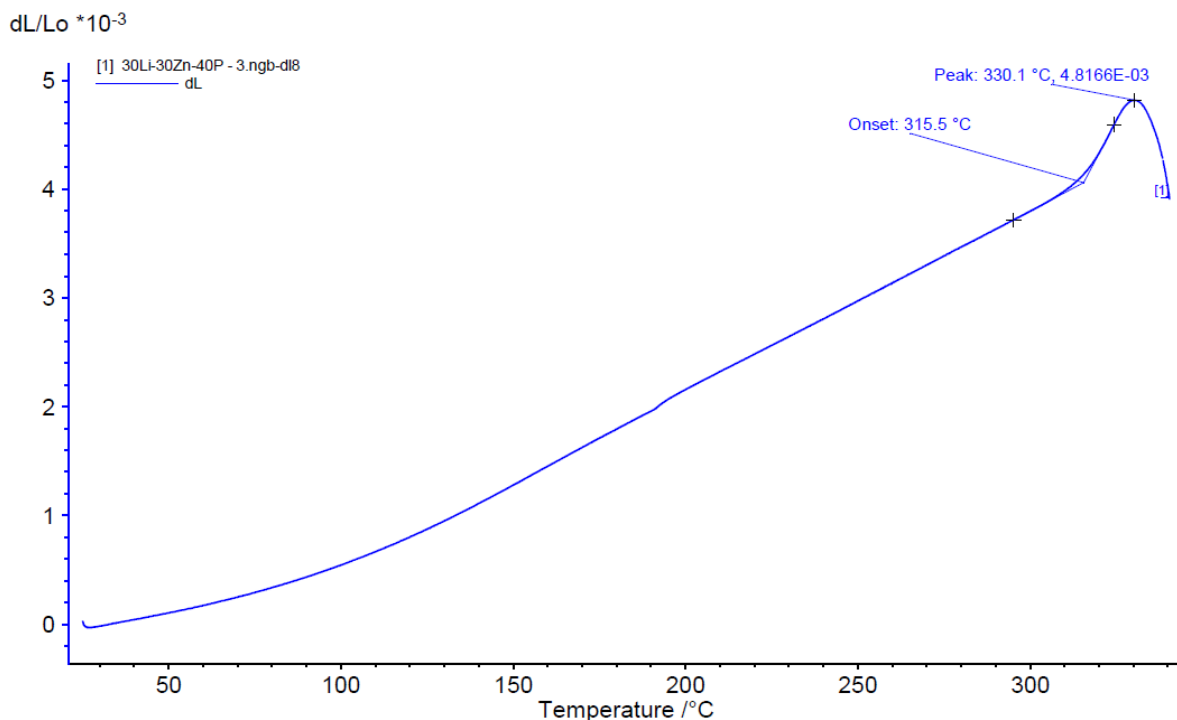
Měření bylo prováděno na práškových vzorcích, které byly získány rozemletím objemových vzorků skla ve vibračním mlýnku s ocelovou vložkou. Měření bylo prováděno na přístroji STA 449 F5 firmy Netzsch. K měření bylo používáno 100 mg vzorku v korundovém kelímku s průtokem inertní atmosféry, v tomto případě dusíku, rychlostí 40 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako referenční vzorek byl použit Al_2O_3 o navážce 100 mg. Měření probíhalo v teplotním intervalu 25–1000 $^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Získané termoanalytické křivky byly vyhodnoceny pomocí softwaru Proteus Analysis od výše jmenované firmy výrobce zařízení. Z těchto křivek byly odečteny teploty skelné transformace, T_g , jako tzv. „onset“ a teploty krystalizace, T_c , jako extrapolovaný náběh krystalizačního píku. Příklad vyhodnoceného záznamu je uveden na obrázku 5.



Obrázek 5: DTA křivka skla o složení $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ a způsob jejího vyhodnocení

2.3.2 Termomechanická analýza

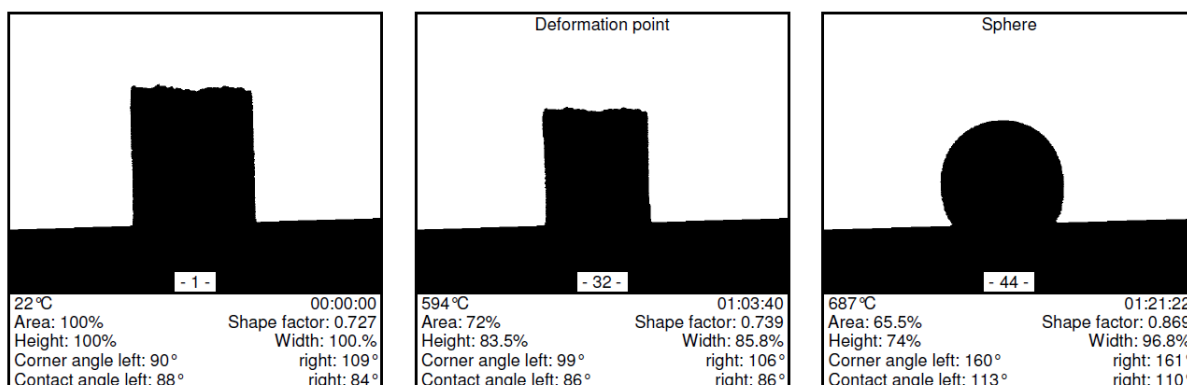
Dilatometrické měření bylo prováděno na přístroji TMA 402 F3 firmy Netzsch. K měření byly použity objemové vzorky skla o přibližných rozměrech 10 x 10 mm. Pro měření byly použity vzorky temperované při teplotě o 10 °C nižší než teplota skelné transformace a setrváním na maximální teplotě po dobu 12 hodin. Účelem této temperace bylo odstranění vnitřního pnutí ve skle a zlepšení mechanických vlastností. Vzorek byl poté umístěn mezi opěrnou korundovou destičku a tlačnou korundovou tyč. Na vzorek byla vynaložena síla 30 cN a ohřev probíhal rychlostí 5 °C·min⁻¹. Měření probíhalo v rozsahu teplot 25–1000 °C; měření bylo vždy vypínáno krátce po dosažení dilatometrické teploty měknutí. K vyhodnocení dilatometrických křivek byl použit software Proteus Analysis od výše jmenované firmy výrobce zařízení. Příklad vyhodnoceného záznamu je uveden na obrázku 6. Vyhodnocována byla teplota skelného přechodu, T_g , jako průsečík křivky roztažnosti pevné fáze a podchlazené kapaliny, dilatometrická teplota měknutí, T_d , jako bod, ve kterém začíná deformace skla při vložení síle a tepelná roztažnost α .



Obrázek 6: TMA křivka skla o složení 30Li₂O-30ZnO-40P₂O₅ a způsob jejího vyhodnocení

2.3.3 Žárová mikroskopie

Studium práškových vzorků pomocí žárové mikroskopie probíhalo na přístroji EM 201 firmy Hesse Instruments. Práškový vzorek připravený ve vibračním mlýnku byl v achátové misce smíchán s malým množstvím ethanolu na požadovanou nesyckou konzistenci, který byl poté vylisován pomocí ručního lisu do tvaru válce o rozměrech přibližně 3 mm. Výlisek byl umístěn na korundovou destičku a byl vložen do píčky žárového mikroskopu, kde byl zahříván rychlostí 5 °C·min⁻¹. Měření bylo prováděno ve statické vzdušné atmosféře. Přístroj zaznamenává siluetu vylisovaného vzorku, jeho výšku a plochu průmětu, tyto hodnoty byly využity ke stanovení teploty tečení T_f . Průběh experimentu je zobrazen na obrázku 7.



Obrázek 7: Postupná změna tvaru práškového vzorku skla se zvyšující se teplotou

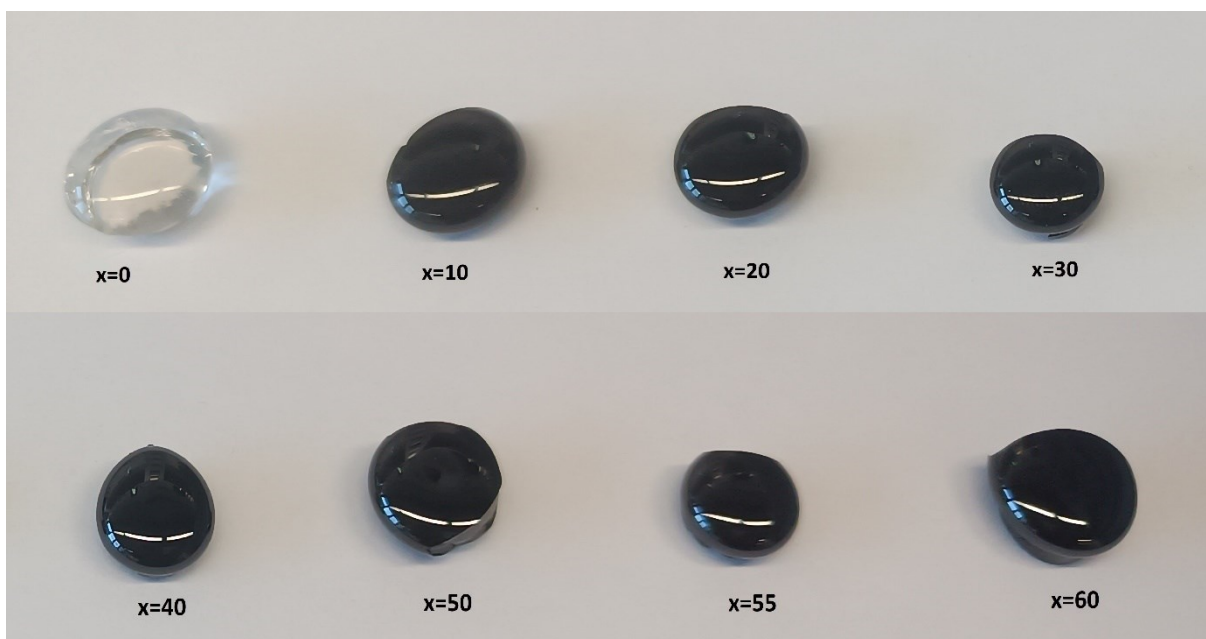
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

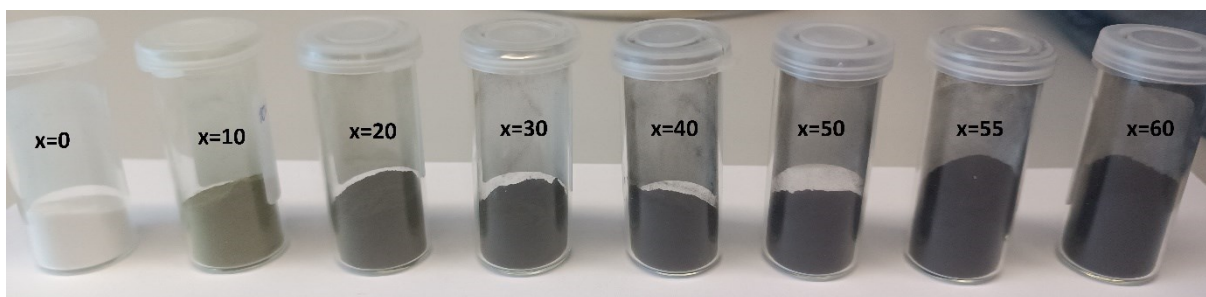
V systému $\text{ZnO-Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ bylo syntetizováno 8 vzorků o složení $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O-30ZnO})\text{-xV}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$ s konstantním obsahem P_2O_5 a obsahem V_2O_5 v rozmezí 0-60 mol.%. Vzhled jednotlivých vzorků je zobrazen na obrázcích 8 a 9. Jediná zastoupená barva vzorku byla černá. Může se jednat i o jinou barvu, ale měla by natolik tmavý odstín, že by se vzorky daly považovat za stejnobarevné.

Toto zbarvení je zapříčiněno vysokým obsahem vanadu. Jediný způsob, jak barevně odlišit vzorky, je mít je v práškové formě, kdy prášky nabývají příslušných barev podle koncentrací příslušných iontů vanadu, jak je zobrazeno na obrázku 9.

Vzorky v práškové podobě nabývaly barev od zelené až po tmavší odstíny fialové. Tyto barevné změny jsou zapříčiněny výskytem jiných oxidačních stavů vanadu ve skle. Jediný vzorek, který byl bezbarvý, byl bez obsahu vanadu.



Obrázek 8: Objemové vzorky skel připravené v kompoziční řadě $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O-30ZnO})\text{-xV}_2\text{O}_5\text{-40P}_2\text{O}_5$



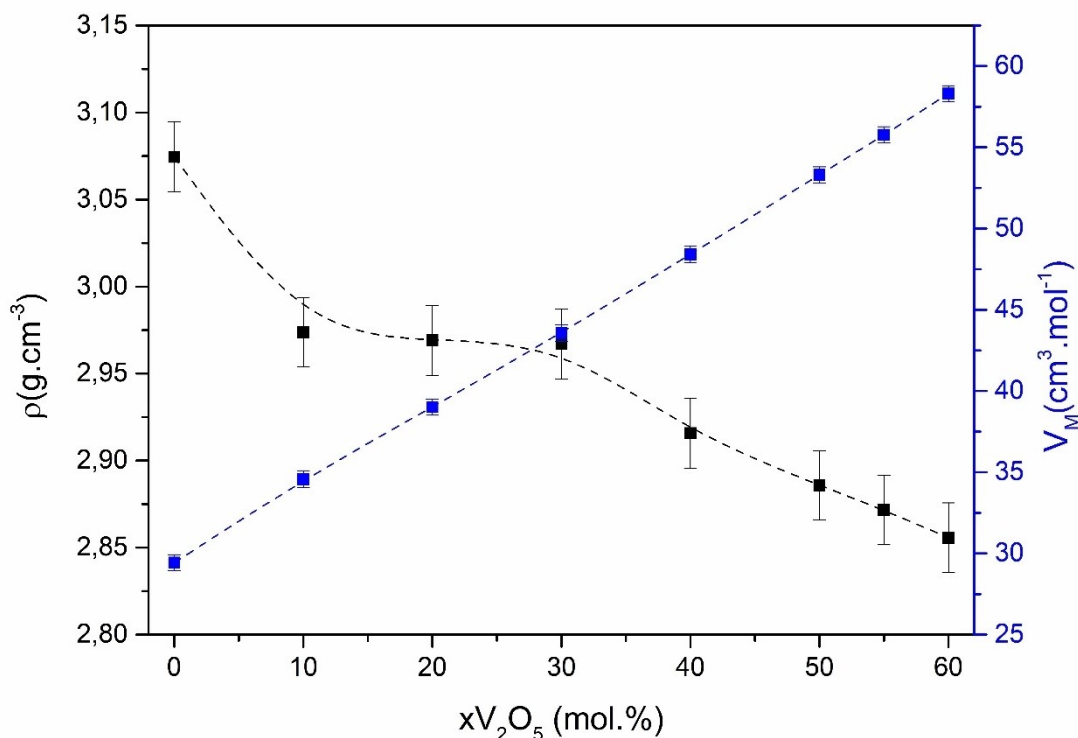
Obrázek 9: Práškové formy skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

3.1.1 Měrná hmotnost a molární objem skel

Měrná hmotnost skel byla změřena Archimédovou metodou měření hustoty popsanou v kapitole 2.2.1. Vypočtená hustota, ρ , poté byla použita k vypočtu molárního objemu, V_M , za použití známé molární hmotnosti vypočtené ze složení skla. Hodnoty hustoty, molárního objemu a střední molární hmotnosti jsou uvedeny v tabulce 2 a zobrazeny na obrázku 10.

Tabulka 2: Měrná hmotnost a molární objemy vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

$x \text{ V}_2\text{O}_5$	$\rho[\text{g}/\text{cm}^3] \pm 0,02$	$M_{vz} [\text{g}/\text{mol}]$	$V_M[\text{cm}^3/\text{mol}] \pm 0,5$
0	3,08	90,16	29,4
10	2,97	102,78	34,6
20	2,97	115,41	39,0
30	2,97	128,03	43,6
40	2,92	140,66	48,4
50	2,89	153,28	53,3
55	2,87	159,59	55,8
60	2,86	165,91	58,3

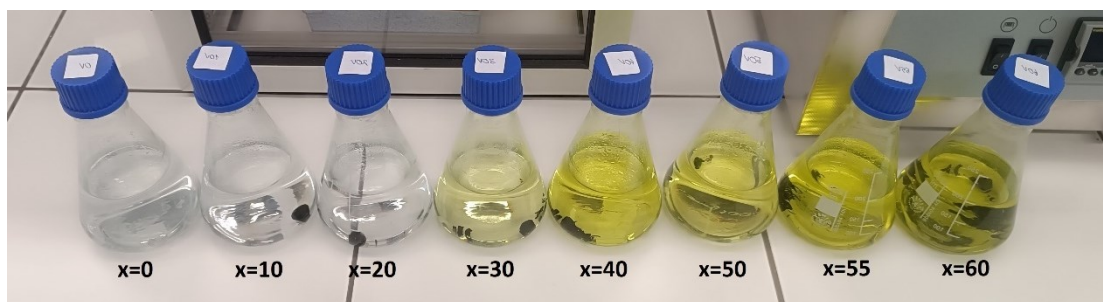


Obrázek 10: Měrná hmotnost a molární objem vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

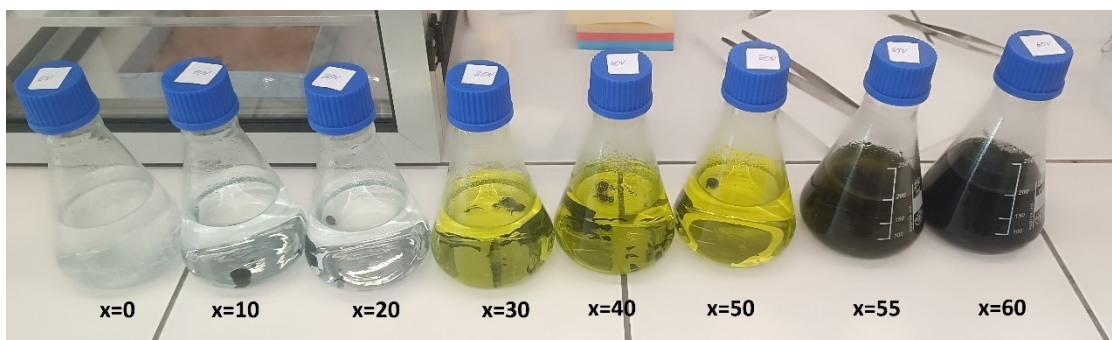
Z grafu lze vyčíst, že s rostoucím podílem V₂O₅ ve skle klesá měrná hmotnost a zároveň roste molární objem. Příčinou poklesu hustoty ve vzorcích je nahrazování těžších sloučenin lithia a zinku ve skle za lehčí oxid vanadičtý. Důvodem růstu molárního objemu je oxid vanadičtý, který ve skle nahrazuje oxid lithný a zinečnatý. Dochází tak ke zvětšení skelné struktury.

3.1.2 Chemická odolnost

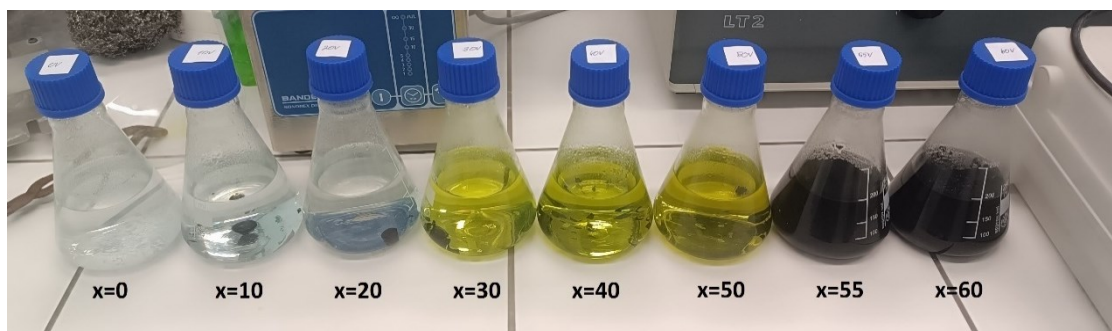
Měření chemické odolnosti probíhalo metodou popsanou v kapitole 2.2.2, kdy byla měřena rychlost rozpouštění, DR , relativní úbytek hmotnosti, Δm , a měrná elektrická vodivost, κ , daného roztoku po vylouhování skla. Veškerá měření probíhala za stejných podmínek, ve stejnou dobu a všechny vzorky byly stejně připraveny na vážení po vyjmutí z loužícího roztoku, tedy přefiltrovány a usušeny, aby se získaly veškeré malé úlomky a zbytky roztoku zůstávajících na vzorcích neovlivnily vážení. Loužení vzorků probíhalo po dobu 12 dnů, v intervalech 1, 4, 6 a 12 dní. Docházelo k postupnému zbarvování roztoků, jak je zobrazeno na obrázcích 11 až 14, a k samotnému rozpadu vzorků. Veškerá získaná data z experimentu jsou v tabulkách 4, 5 a 6 a zobrazena na obrázcích 15, 16 a 17.



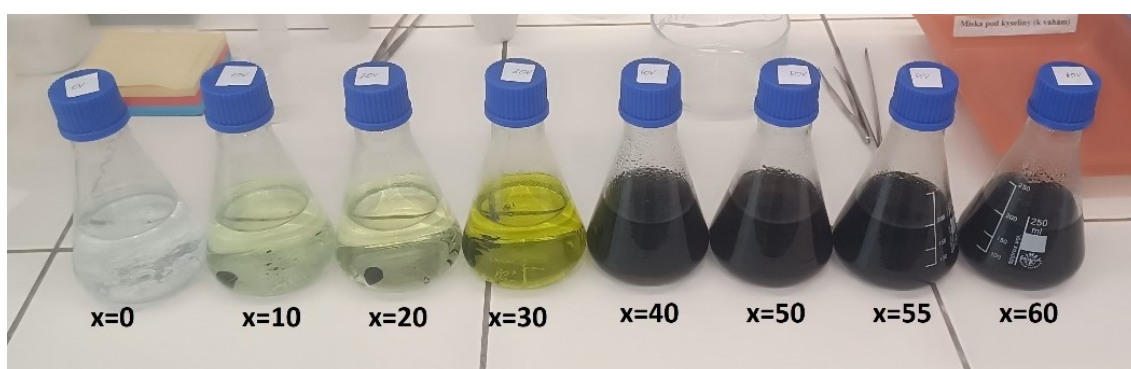
Obrázek 11: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 1 dni v destilované vodě



Obrázek 12: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 4 dnech v destilované vodě



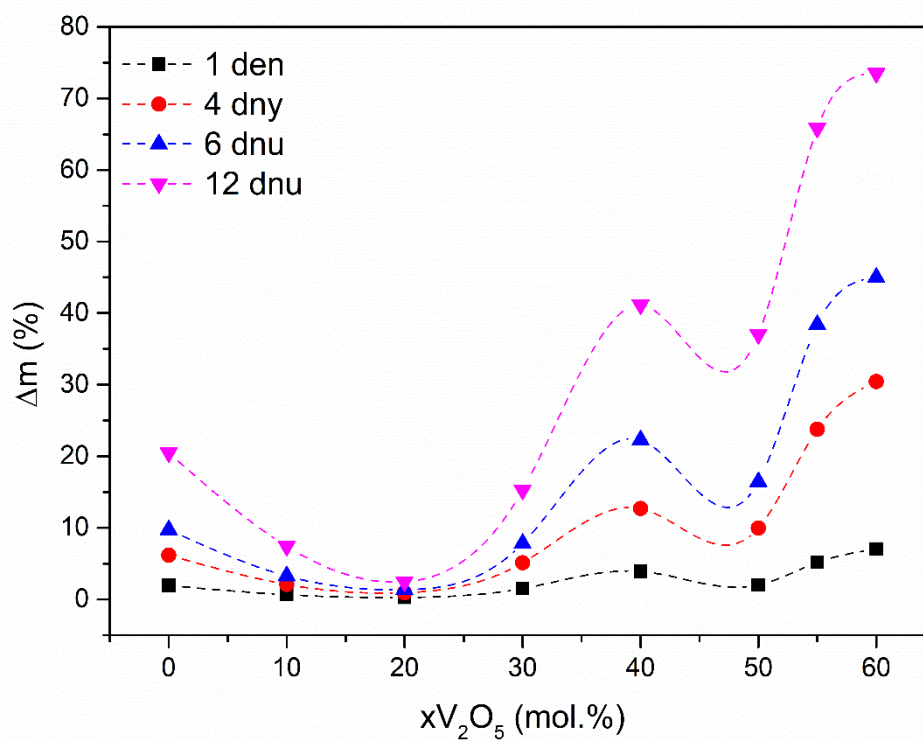
Obrázek 13: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 6 dnech v destilované vodě



Obrázek 14: Vzorky skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ loužené po 12 dnech v destilované vodě

Tabulka 3: Změna hmotnosti vzorků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech loužení ve vodě

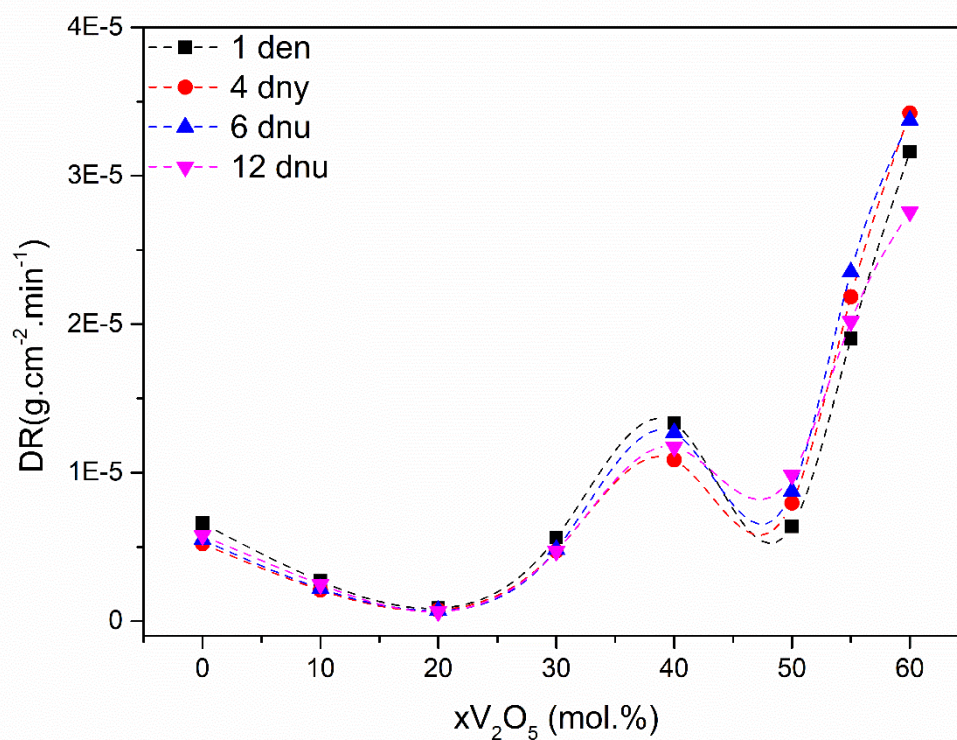
x V ₂ O ₅	Zahájení experimentu	1 den		4 dny		6 dnů		12 dnů	
mol. %	m[g]	m[g]	Δm_{rel} [%]	m[g]	Δm_{rel} [%]	m[g]	Δm_{rel} [%]	m[g]	Δm_{rel} [%]
0	1,9803	1,9417	1,95	1,8582	6,17	1,788	9,71	1,5748	20,48
10	1,6524	1,6413	0,67	1,618	2,08	1,5983	3,27	1,5301	7,40
20	1,4603	1,4563	0,27	1,4467	0,93	1,4406	1,35	1,4244	2,46
30	1,4887	1,4661	1,52	1,4127	5,11	1,3724	7,81	1,2614	15,27
40	1,2563	1,2073	3,90	1,0968	12,70	0,9766	22,26	0,7394	41,15
50	1,0461	1,0252	2,00	0,9418	9,97	0,8742	16,43	0,659	37,04
55	1,3564	1,2862	5,18	1,0339	23,7	0,8359	38,37	0,4631	65,86
60	1,4295	1,3291	7,02	0,9945	30,43	0,7865	44,98	0,3786	73,52



Obrázek 15: Relativní úbytek hmotnosti objemových vzorků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech rozpoštění v destilované vodě

Tabulka 4: Vypočtená rychlost rozpouštění, DR, objemových vzorků skel kompoziční řady (100-x)(30Li₂O-30ZnO)-xV₂O₅-40P₂O₅ po 1-12 dnech loužení v destilované vodě

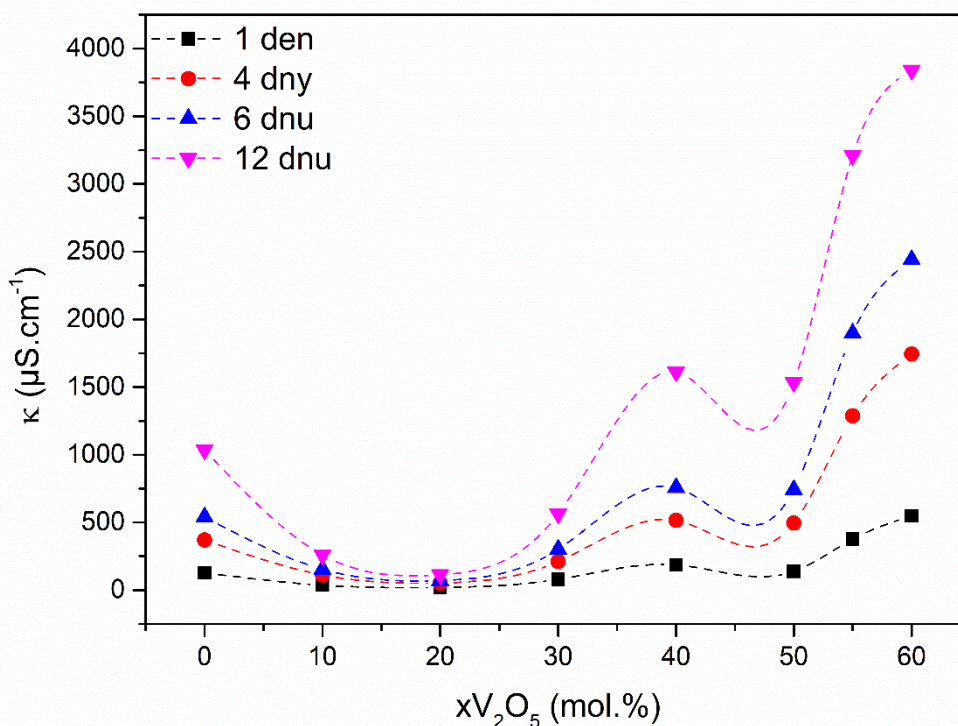
x V ₂ O ₅	Zahájení experimentu	1 den	4 dny	6 dnů	12 dnů
mol. %	m [g]	DR [g/cm ² *min ⁻¹]	DR [g/cm ² *min ⁻¹]	DR [g/cm ² *min ⁻¹]	DR [g/cm ² *min ⁻¹]
0	1,9803	6,59E-06	5,21E-06	5,47E-06	5,77E-06
10	1,6524	2,69E-06	2,08E-06	2,19E-06	2,47E-06
20	1,4603	8,59E-07	7,30E-07	7,05E-07	6,43E-07
30	1,4887	5,61E-06	4,72E-06	4,81E-06	4,70E-06
40	1,2563	1,33E-05	1,09E-05	1,27E-05	1,17E-05
50	1,0461	6,37E-06	7,95E-06	8,74E-06	9,84E-06
55	1,3564	1,90E-05	2,19E-05	2,35E-05	2,02E-05
60	1,4295	3,16E-05	3,42E-05	3,37E-05	2,76E-05



Obrázek 16: Rychlost rozpouštění vzorků skel (100-x)(30Li₂O-30ZnO)-xV₂O₅-40P₂O₅

Tabulka 5: Měrná elektrická vodivost roztoků skel $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech loužení v destilované vodě

$x \text{V}_2\text{O}_5$	Zahájení experimentu	1 den	4 dny	6 dnů	12 dnů
mol. %	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
0	0,7	127,6	370,0	539,0	1035,0
10	0,7	36,6	111,9	153,6	260,0
20	0,7	19,7	51,8	70,1	113,6
30	0,7	80,1	211,0	301,0	563,0
40	0,7	185,8	515,0	757,0	1612,0
50	0,7	138,7	495,0	741,0	1534,0
55	0,7	377,0	1287,0	1897,0	3210,0
60	0,7	548,0	1743,0	2440,0	3840,0



Obrázek 17: Měrná elektrická vodivost, κ , vodných výluhů skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ po 1-12 dnech loužení

Z grafů 2, 3 a 4 a tabulek 4, 5 a 6 lze vyčíst, že s rostoucí koncentrací V_2O_5 ve skle se chemická odolnost nejprve zvyšovala. Tento efekt lze přičíst vysokým koncentracím zinku, který tvoří sloučeniny nerozpustné ve vodě. Od 20 mol.% V_2O_5 se chemická odolnost snižovala kvůli nižší koncentraci zinku. Pokles rychlosti rozpouštění vzorků v posledním dni je zapříčiněn velkým úbytkem v hmotnosti, a tudíž i plochy schopné reagovat s prostředím. Zabarvení roztoků do žluta bylo zapříčiněno uvolňováním vanadu V^{5+} , jejichž koncentrace byla v souladu

se sytostí barvy. Následné zabarvení roztoků do zelena bylo zapříčiněno vyloučením vanadu s jiným oxidačním stavem, způsobujícím tvorbu hydrátových komplexů.

Spojnice bodů na obrázcích 15, až 17 byly použity jakožto pomůcka k orientaci očí.

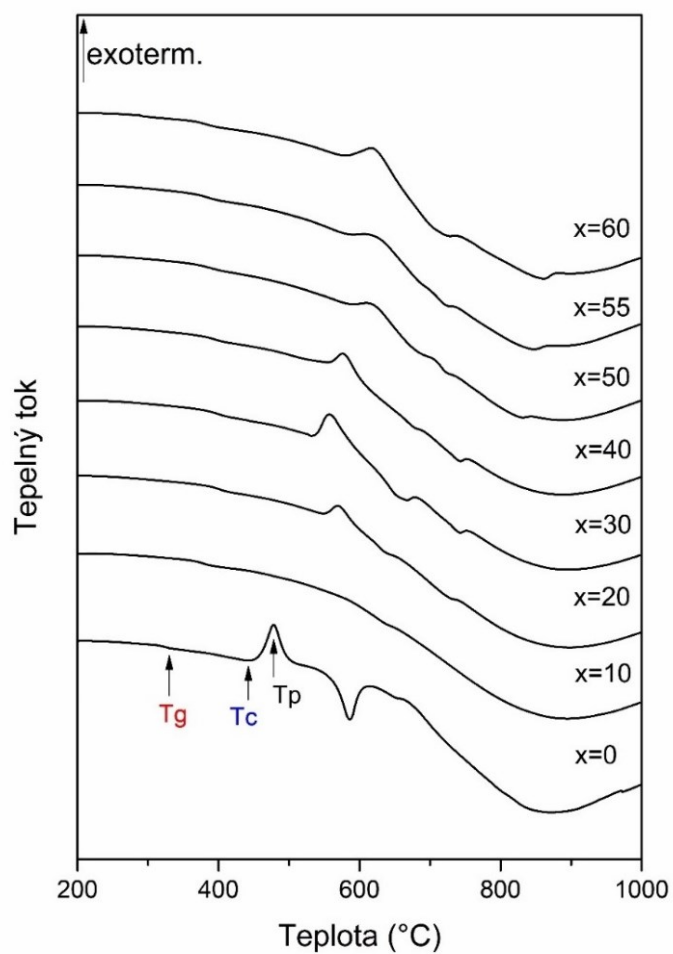
3.2 Termické chování skel

3.2.1 Diferenční termická analýza

Měření bylo provedeno podle postupu uvedeného v kapitole 2.3.1. Byla provedena termická analýza všech studovaných vzorků skel a získané termoanalytické křivky jsou uvedeny na obrázku 18. Jak je patrné z tohoto grafu, u většiny skel při zahřívání dochází ke krystalizaci, což se na křivkách DTA projevuje exotermním píkem. Pouze u skla se složením $10\text{V}_2\text{O}_5$ - $25\text{Li}_2\text{O}$ - 25ZnO - $40\text{P}_2\text{O}_5$ se na DTA křivce tento exotermní pík neobjevuje, což svědčí o jeho termické stabilitě. Ze získaných křivek byly odečteny krystalizační teploty, T_c , jako tzv. „onset“ krystalizačního píku. K upřesnění teploty T_c , byla použita maximální teplota píku, T_p . Odečtené hodnoty T_p jsou uvedeny v tabulce 6.

Kromě toho byly ze získaných křivek odečteny hodnoty teploty skelných transformací T_g , při nichž dochází ke změně tepelné kapacity vzorku skla. To je zobrazeno na křivce z DTA jako schodek, jehož extrapolovaný počátek je odečten jako hodnota T_g . Hodnoty T_g jsou rovněž uvedeny v tabulce 6.

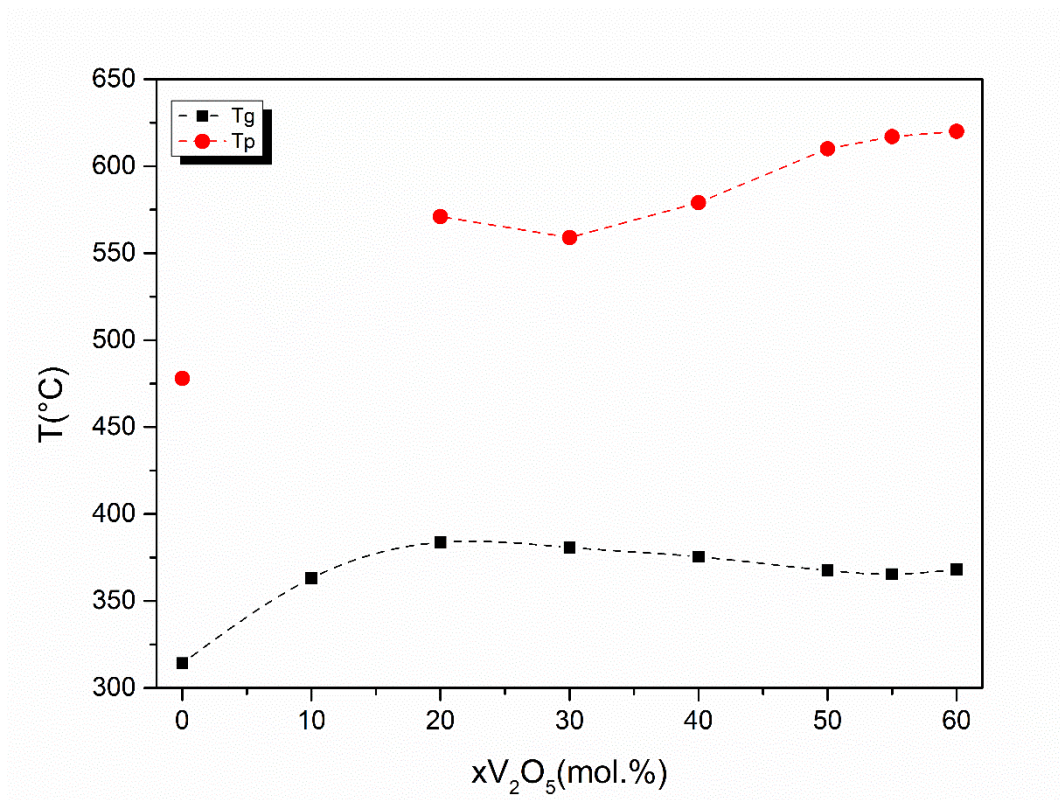
Graficky je znázorněna kompoziční závislost hodnot T_g a T_p ve sklech na obrázku 19, ze kterého pak lze vyčíst za pomoci tabulky 6, že teplota skelné transformace roste s přidáním V_2O_5 z $316\text{ }^\circ\text{C}$ u skla bez přidaného V_2O_5 až na maximum $390\text{ }^\circ\text{C}$ u skla se složením $20\text{V}_2\text{O}_5$ - $20\text{Li}_2\text{O}$ - 20ZnO - $40\text{P}_2\text{O}_5$; od skla s tímto složením pak T_g mírně klesá. Naopak T_p se zvyšuje s přidávkem V_2O_5 , až na maximální hodnotu $620\text{ }^\circ\text{C}$ u skla se složením $60\text{V}_2\text{O}_5$ - $40\text{P}_2\text{O}_5$.



Obrázek 18: DSC křivky vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

Tabulka 6: Termoanalytické parametry vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

$x \text{ V}_2\text{O}_5$	T_g	T_c	T_p
mol.%	[°C \pm 2°]		
0	314	458	478
10	361	-	-
20	384	551	571
30	380	539	559
40	375	560	579
50	368	586	610
55	365	585	617
60	368	582	620



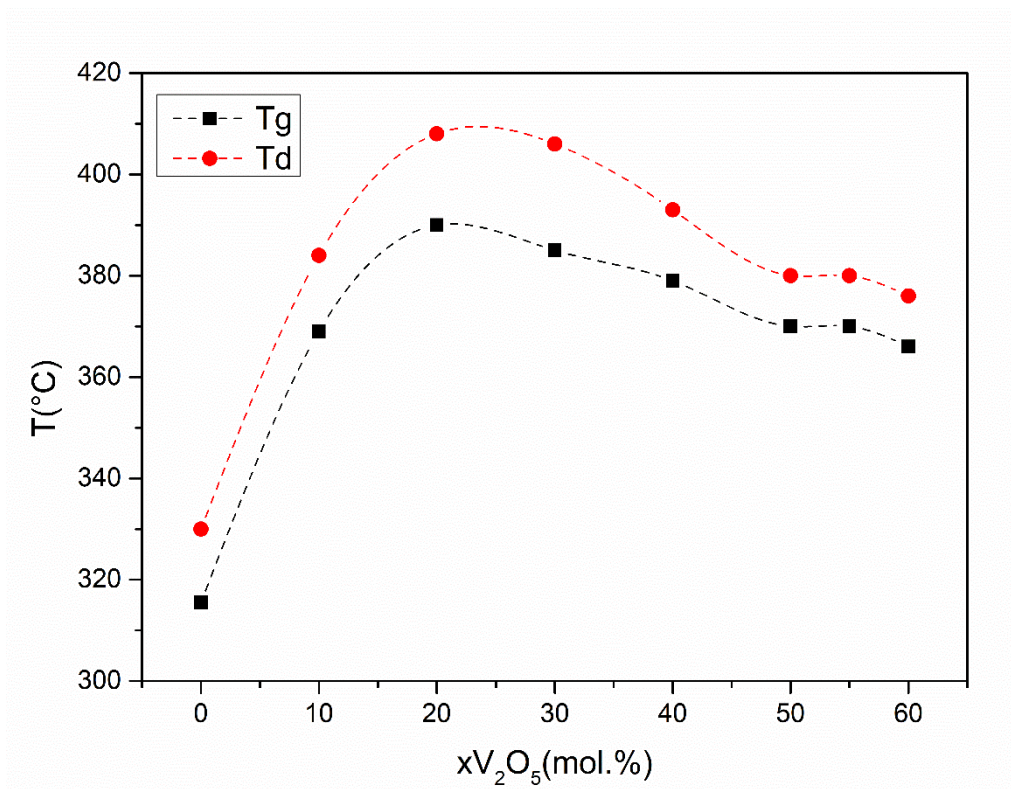
Obrázek 19: Teplota skelné transformace, T_g , a teplota krystalizace, T_p , skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

3.2.2 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ byla měřena v dilatometrickém módu. Hlavním zájmem měření byly hodnoty skelné transformace T_g a dilatometrická teplota měknutí T_d . Z těchto hodnot byla posléze dopočtena teplotní roztažnost α podle vztahu (1). Veškerá data získaná měřením byla vložena do tabulky 8 a obrázku 20.

Tabulka 7: Termomechanické parametry skel v závislosti na obsahu V_2O_5 ve sklech $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

x V ₂ O ₅	T _g ± 2°C	T _d ± 2°C	α _{150–250 °C} ± 0,5
mol.%	[°C]		[ppm/°C]
0	315	330	16,9
10	369	383	15,1
20	390	408	14,8
30	385	406	14,6
40	379	393	14,9
50	370	380	15,1
55	370	380	15,1
60	366	376	15,2



Obrázek 20: Teplota skelné transformace, T_g , a dilatometrická teplota měknutí, T_d , vzorků skel řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

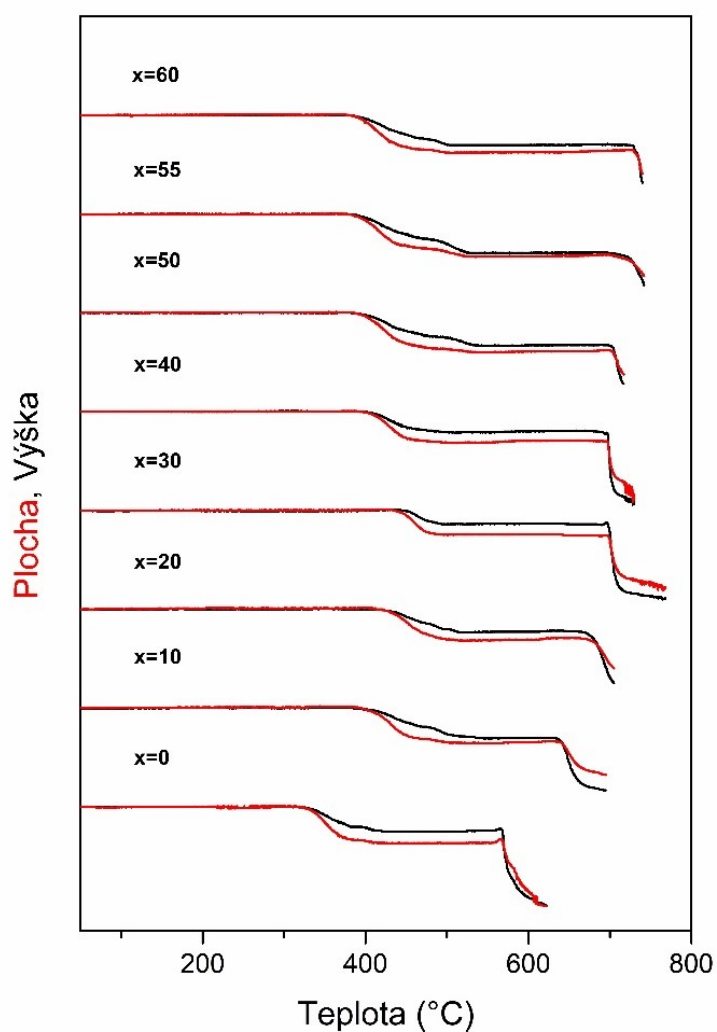
Z grafu lze vyčíst, že T_d se zvyšuje s množstvím přidaného V_2O_5 do skla. Teplota se zvýšila z $330\text{ }^\circ\text{C}$ až na maximální hodnotu $408\text{ }^\circ\text{C}$ u vzorku s chemickým složením $20\text{V}_2\text{O}_5-20\text{Li}_2\text{O}-20\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$. Tento jev se projevuje i u naměřené T_g , zaznamenané na obrázku 19. S přidáváním dalšího V_2O_5 do skla následuje mírný pokles teploty T_d .

3.2.3 Žárová mikroskopie

Ke studiu termických vlastností skel byl použit též žárový mikroskop podle postupu uvedeného v kapitole 1.4.2. Na obrázku 21 jsou zobrazené křivky získané z dat žárového mikroskopu. Křivky zobrazené černě odpovídají výšce a červeně zase ploše průmětu vylisovaných vzorků v závislosti na vzrůstající teplotě.

Tabulka 8: Teplota tečení, T_f , vzorků skel řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

$x \text{ V}_2\text{O}_5$	$T_f \pm 2^\circ\text{C}$
mol.%	[$^\circ\text{C}$]
0	579
10	658
20	701
30	708
40	702
50	715
55	741
60	740



Obrázek 21: Žárové mikroskopické křivky vzorků skel řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

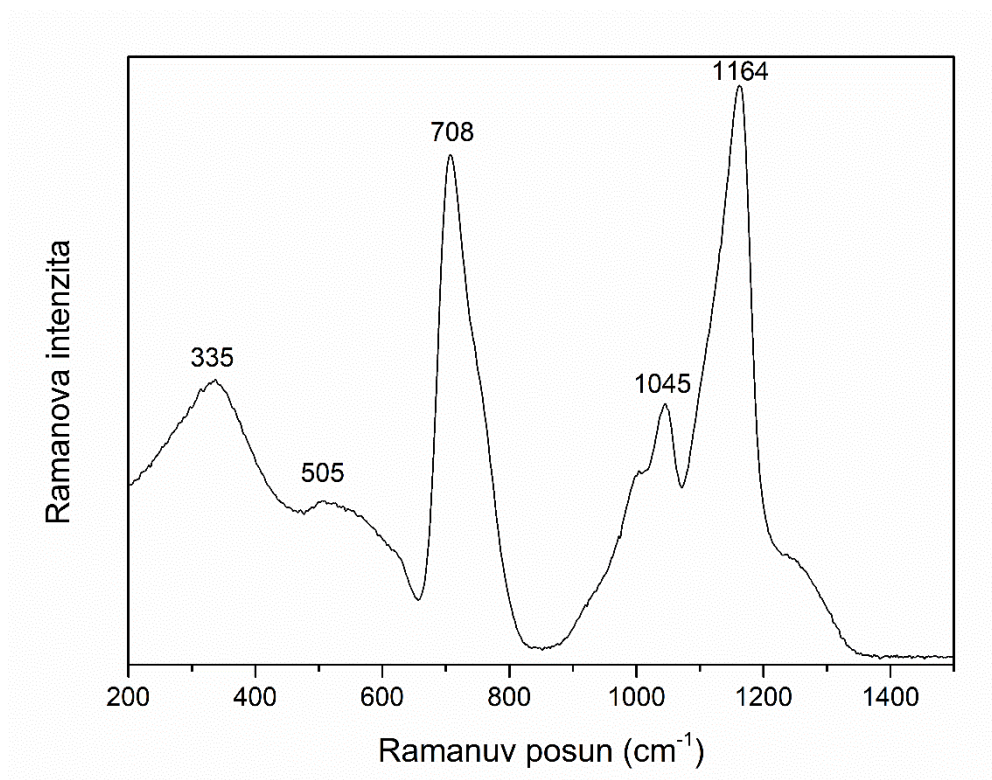
První pokles těchto hodnot souvisí se slinováním práškových vzorků, ke kterému dochází při poklesu viskozity skla. Předchozí měření ukázala, že k tomuto poklesu dochází zhruba 20 $^\circ\text{C}$ nad teplotou skelné transformace. Měření žárového mikroskopu bylo tedy využíváno i pro

ověření hodnot T_g získaných z křivek DTA v případě malého poklesu tepelné kapacity v oblasti skelné transformace. Opět lze vidět nejprve nárůst teploty skelné transformace do 20 mol. % V_2O_5 , při větších koncentracích V_2O_5 dochází k mírnému poklesu teploty skelné transformace. Schůdky na obrázku 21 napodobují T_g získané z měření DTA křivek vzorků zobrazené v grafu 5. Druhý pokles následně souvisí s teplotou tečení T_f , kdy došlo k porušení povrchového napětí na povrchu vzorku a dochází tak k roztečení vzorku. To je zobrazeno na grafu jako prudký schodek na konci křivky. Z grafu a tabulky se dá pak vyčíst, že T_f se zvyšuje s rostoucím obsahem V_2O_5 ve skle.

3.3 Struktura skel

3.3.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra skel kompoziční řady $(100-x)(30Li_2O-30ZnO)-xV_2O_5-40P_2O_5$ byla získána postupem uvedeným v kapitole 2.2.3. K analýze byl použit zelený laser Nd:YAG o vlnové délce 532 nm. S použitím tohoto laseru se však podařilo naměřit pouze spektrum výchozího skla $30Li_2O-30ZnO-40P_2O_5$, které je uvedeno na obrázku 22.



Obrázek 22: Ramanovo spektrum skla $30Li_2O-30ZnO-40P_2O_5$

V Ramanově spektru skla $30Li_2O-30ZnO-40P_2O_5$ neobsahující oxid vanadičný lze identifikovat několik intenzivních pásů s maximy při 335, 708, 1045 a 1164 cm^{-1} . Pás 335 cm^{-1} souvisí s deformačními vibracemi fosfátových strukturních celků [13], zatímco pás

s maximem 708 cm^{-1} je typický pro symetrické vibrace můstkových kyslíků mezi fosfátovými strukturními celky [14]. Vzhledem k jeho poloze a charakteru (rameno v oblasti vyšších vlnočtů) lze usuzovat na vibrace vazeb P-O-P mezi fosfátovými strukturními jednotkami typu Q^2 (tetraedry PO_4 se dvěma můstkovými kyslíky) a koncovými strukturními jednotkami typu Q^1 (tetraedry PO_4 s jedním můstkovým kyslíkem). O existenci těchto fosfátových jednotek ve struktuře výchozího skla svědčí i přítomnost pásů při $1045\text{ (}Q^1\text{)}$ a $1164\text{ cm}^{-1}\text{ (}Q^2\text{)}$ v Ramanově spektru. Tentokrát však oba pásy souvisí se symetrickými vibracemi kyslíků nemůstkových [15][16]. V oblasti $\approx 1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ lze ve spektru výchozího skla dále identifikovat málo intenzivní široký pás, připisovaný asymetrickým vibracím můstkových kyslíků v celcích Q^2 [16]

V případě ostatních skel, resp. skel s obsahem V_2O_5 , došlo k interferenci Ramanova signálu s intenzivním luminiscenčním zářením, což znemožnilo objektivní vyhodnocení získaných Ramanových spekter.

3.3.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra skel řady $(100-x)(30Li_2O-30ZnO)-xV_2O_5-40P_2O_5$ byla získána postupem uvedeným v kapitole 2.2.3 a zobrazena na obrázku 23.

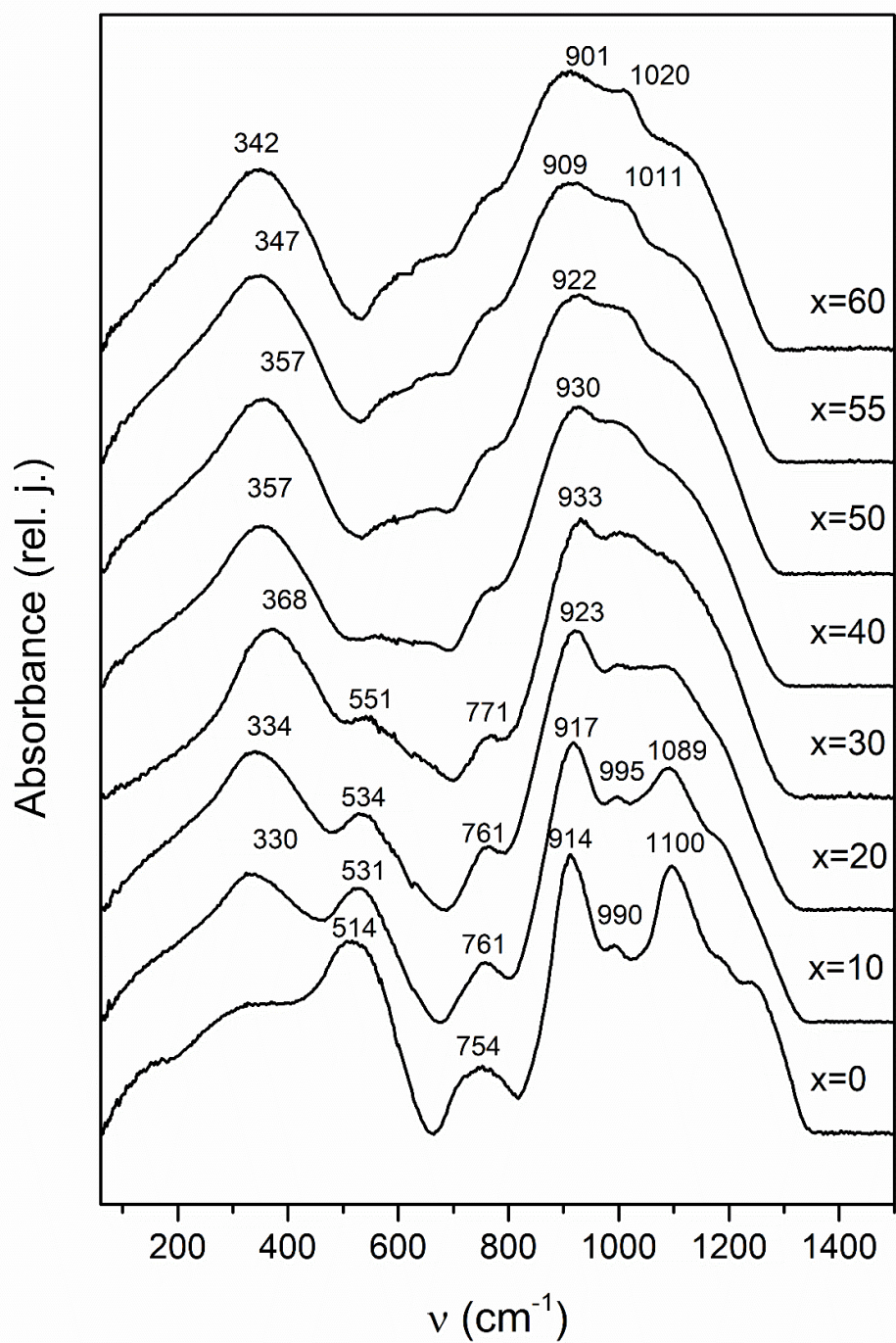
V absorpčním spektru výchozího skla $30Li_2O-30ZnO-40P_2O_5$ dominují čtyři výrazné pásy s maximy při $514, 754, 914$ a 1100 cm^{-1} , které souvisí s přítomností metafosfátových (Q^2) a difosfátových (Q^1) celků ve skelné struktuře. Pás s maximem 1100 cm^{-1} lze připsat symetrické valenční vibraci $\nu_s(PO_2)$ v difosfátových strukturních celcích typu Q^1 [17] a jeho rameno v oblasti vyšších vlnočtů ($\approx 1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) pak asymetrické valenční vibraci $\nu_{as}(PO_2)$ nemůstkových kyslíků v metafosfátových celcích Q^2 . Pás s maximem 914 cm^{-1} se nachází v oblasti asymetrických vibrací můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P, vzájemně propojujících tetraedry PO_4 . Slabší pás 754 cm^{-1} lze pak připsat symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku $\nu_s(P-O-P)$ mezi strukturními celky Q^1 [18][19]. Poměrně široký pás v oblasti nižších vlnočtů s maximem 514 cm^{-1} souvisí s deformačními vibracemi zmiňovaných fosfátových strukturních celků [20].

S rostoucím obsahem oxidu vanadičného se do výchozí skelné struktury postupně zabudovávají vanadátové celky VO_x , čímž dochází k postupné transformaci IČ spekter. Pásky související s vibracemi vazeb v tetraedrech PO_4 postupně ztrácí na své intenzitě a maxima při 914 a 1100 cm^{-1} se pozvolna posouvají k nižším hodnotám vlnočtů až na ≈ 900 resp. 1010 cm^{-1} . To svědčí o postupné depolymerizaci fosforečnanové strukturní sítě, poklesu můstkových kyslíků

ve vazbách P-O-P a nárůstu počtu jednotek Q^1 na úkor jednotek Q^2 . V oblasti nízkých vlnočtů současně dochází k poklesu intenzity pásu deformačních vibrací fosfátové strukturní sítě [20][21].

Vestavování vanadátových strukturních celků a vibrace vazeb V-O (V-O-P, V-O-V) jsou v IČ spektrech uvedených na obrázku 23 patrné zejména v oblasti $\approx 800-1200 \text{ cm}^{-1}$ a v oblasti nižších vlnočtů $\approx 250-450 \text{ cm}^{-1}$. Široký pás v oblasti nižších vlnočtů s maximem při $330-368 \text{ cm}^{-1}$ lze přisoudit deformačním vibracím vanadátových strukturních celků. V oblasti vyšších vlnočtů se typické pásy charakteristické pro vibrace vazeb ve vanadátových skupinách nacházejí v rozmezí $\approx 800-950 \text{ cm}^{-1}$. Mezi 800 a 850 cm^{-1} se zpravidla jedná o symetrické vibrace vazeb V-O, zatímco od 900 do 950 cm^{-1} o asymetrické valenční vibrace těchto vazeb [22][23].

V systémech $\text{P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ dochází k vzájemnému propojování tetraedrů PO_4 s vanadátovými celky VO_x (nejčastěji tetraedry VO_4 a trigonální bipyramidy VO_5) vazbami P-O-V a při vyšším obsahu V_2O_5 ke vzniku klastrů polyedrů VO_x vzájemně propojenými vazbami V-O-V, což zpravidla vede k posunům a změnám intenzit vibračních pásů. Z těchto důvodů je velice obtížné změny ve struktuře připravených skel s obsahem V_2O_5 v rozmezí $x = 10-60 \text{ mol. \%}$ na základě IČ spekter uvedených na obrázku 23 interpretovat. Vzhledem překryvu vibrací je obtížné rozlišit, o kterou vibraci struktur se jedná. Na základě dříve publikovaných prací se však dalo a dá předpokládat, že s rostoucím obsahem V_2O_5 dojde ke dříve zmíněné depolymerizaci fosfátové strukturní sítě, k nárůstu poměru vanadátových strukturních jednotek VO_5/VO_4 a k nárůstu počtu můstkových kyslíků mezi těmito celky [22][23].



Obrázek 23: Infračervená absorpční spektra vzorků skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$

4 ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce je věnována studiu skel systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, připravených v kompoziční řadě $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$. Skla byla připravována konvenčním způsobem, tj. roztavením směsi výchozích surovin (Li_2CO_3 , V_2O_5 , ZnO a H_3PO_4) a ochlazením skelné taveniny ($1200\text{ }^\circ\text{C}$) jejím vylitím do přehřáté grafitové formy ($\approx T_g$) a následným volným chladnutím na vzduchu. Tímto způsobem bylo syntetizováno 8 homogenních vzorků skel s obsahem 0-60 mol.% V_2O_5 . Amorfni charakter připravených skel byl kontrolován pomocí rentgenové difrakční analýzy. Ze zjištěných úbytků hmotnosti vyplynulo, že teoretické a reálné složení se příliš nemění (max. ± 1 mol. %). Výchozí sklo $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5$ bylo bezbarvé a čiré. Objemová skla s obsahem V_2O_5 byla hnědá až černá.

S rostoucím obsahem oxidu vanadičného došlo k pozvolnému poklesu hustoty skel z 3,08 ($x = 0$) až na 2,86 ($x = 60$ mol. % V_2O_5), zatímco molární objem skel se výrazně zvyšoval v rozmezí 29,4 až 58,3 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Tyto změny mohou souviset s celou řadou faktorů. Vzhledem k zjištěnému trendu obou veličin lze předpokládat, že v případě studovaných skel bude hrát stěžejní roli zejména narůstající podíl síťotvorných oxidů (P_2O_5 a V_2O_5) ve skelné struktuře na úkor podílu oxidů modifikujících skelnou strukturu (Li_2O a ZnO). S přidávkou oxidu vanadičného roste ve struktuře studovaných skel také celkový počet atomů. Ze studia vlastností skel kompoziční řady $(100-x)(30\text{Li}_2\text{O}-30\text{ZnO})-x\text{V}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$ dále vyplynulo, že s obsahem oxidu vanadičného se snižuje také jejich chemická odolnost, což pravděpodobně souvisí zejména s postupnou depolymerizací fosfátové strukturní sítě.

Ze získaných termoanalytických křivek vyplynulo, že při zahřívání všechna skla, resp. jejich podchlazení taveniny krystalizují. Nejvyšší termickou stabilitu vykazoval vzorek s obsahem 10 mol. % V_2O_5 , na jehož DSC křivce nebyl za použitých experimentálních podmínek identifikován žádný pík související s krystalizací. Teplota skelné transformace a dilatometrická teplota měknutí vykazují maximum u vzorků s obsahem 20 mol. % oxidu vanadičného. S dalším zvyšováním obsahu V_2O_5 obě teploty klesají. Tento trend pravděpodobně souvisí se strukturními změnami ve skelné síti, ve které dochází nejprve k poklesu počtu vazeb P-O-P vzájemně propojujících tetraedry PO_4 a nárůstu počtu vazeb P-O-V u skel s obsahem 0-20 mol. % V_2O_5 . Při dalším zvyšování obsahu oxidu vanadičného ve sklech narůstá ve skelné struktuře počet vazeb V-O-V vzájemně propojujících vanadátové strukturní celky a teplota skelné transformace postupně klesá. Z TMA křivek bylo dále jištěno, že teplotní roztažnost skel se

s rostoucím obsahem V_2O_5 příliš nemění. Střední hodnoty lineárního koeficientu teplotní roztažnosti α (150-250 °C) se pohybují v rozmezí 14,8-16,9 ppm. °C⁻¹. Ve srovnání s běžnými sodno-vápenatými skly ($\alpha \approx 8-10$ ppm. °C⁻¹) je tedy teplotní roztažnost studovaných skel vyšší. Největší změna v závislosti na obsahu V_2O_5 byla zaznamenána při přidavku 10 mol. % oxidu vanadičného, kdy došlo k poklesu koeficientu teplotní roztažnost z 16,9 na 15,1 ppm. °C⁻¹.

Na změny ve struktuře v závislosti na složení bylo možné usuzovat zejména z naměřených IČ spekter. Z těch vyplynulo, že ve struktuře výchozího skla 30Li₂O-30ZnO-40P₂O₅ podle očekávání dominují tetraedrické jednotky PO₄ typu Q² se dvěma můstkovými kyslíky a koncové jednotky Q¹ s jedním můstkovým kyslíkem. S přidavky V_2O_5 se podíl zastoupení těchto jednotek mění ve prospěch jednotek Q¹, což souvisí s postupnou depolymerizací fosfátové strukturní sítě spojenou s náhradou vazeb P-O-P vazbami P-O-V a V-O-V.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. **D. Ležal, P. Macko**, *Nekrystalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry.
2. **A.B.Seddon**, Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties. *J. Non-Cryst.Solids* 184 (1995) 44-50.
3. **J. Van Wazer**, *Phosphorus and his compounds*, vol. 1 a 2, Interscience, New York (1951).
4. **Hussien, I. I., Mohsen, M., Hosny, H. M., & Abd El Keriem, M. S.** (2019). Study of the optical properties of $V_2O_5-Li_2O-P_2O_5$ glass system. *Journal of Physics: Conference Series*, 1253(1), 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1253/1/012018>
5. **P. Mustarelli**, *The NMR information on phosphate glasses: a review*, *Phosph. Res. Bull* 10 (1999), 25-36.
6. **L. Koudelka, P. Mošner, I.Rösslerová**: *Fosfátová skla: Štruktúra – vlastnosti – aplikácie*, *Sklář a keramik* 63 (2013) 155-160.
7. **HABER, J., WITKO, M. a TOKARZ, R.** Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Applied Catalysis A: General*, 1997, **157**(1–2), s. 3–22. ISSN 0926-860X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00017-3)
8. **RASHMI, I., INGLE, Avinash, RAGHUVANSHI, Vasundhara, SHASHIKALA, H.D. a NAGARAJA, H.S.** Influence of V_2O_5 addition as a dopant and dispersed content in barium borophosphate glass on structural and optical properties. *Ceramics International* [online]. 2024, **50**(Part 13), 17556–17569. ISSN 0272-8842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.246>
9. **P. Šulcová, L. Beneš**: *Experimentální metody v anorganické technologii*, Univerzita Pardubice (2002).
10. **A.R. Boccaccini, B. Hamann**, Review: *In situ high-temperature optical microscopy*, *J. Mater. Sci.* 34 (2009) 5419-5436.
11. **OJEDA, Jesús J., and Maria Dittrich**. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells. In: **Navid, Ali (ed.)** *Microbial Systems Biology*. Methods in Molecular Biology, vol. 881. Totowa, NJ: Humana Press, 2012, s. 187–211. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-61779-827-6_8. pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/6link.springer.com/6pubs.acs.org/6
12. **Kolektiv autorů Katedry obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice**, *Metody charakterizace materiálů*, Univerzita Pardubice, Pardubice (2012).
13. **Oueslati Omrani, R., Krimi, S., Videau, J. J., Khattech, I., El Jazouli, A., & Jemal, M.** (2014). Structural and thermochemical study of $Na_2O-ZnO-P_2O_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 390, 5–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.020>
14. **Moguš-Milanković, A., Pavić, L., Reis, S. T., Day, D. E., & Ivanda, M.** (2010). Structural and electrical properties of $Li_2O-ZnO-P_2O_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(11–17), 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.077>

15. Ahlawat, J., Pawaria, S., Ohlan, A., Dahiya, S., Punia, R., & Maan, A. S. (2024). Correlation between structural and optical characterizations of IR transparent sodium modified zinc phosphate oxide glasses. *Journal of Molecular Structure*, **1315**, 138794. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138794>
16. Gao, P., & Du, J. (2014). Structural properties and Raman spectra of ZnO–Li₂O–P₂O₅ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **393**, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.020>
17. M. Nalin, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L. Cescato, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 1592.
18. A. M. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids* **209** (1997) 209.
19. Stefan R, Simedru D, Popa A, Ardelean I. Structural investigations of V₂O₅-P₂O₅-CaO glass system by FT-IR and EPR spectroscopies. *J Mater Sci.* **2012**;47:3746–51. doi:10.1007/s10853-011-6225-x
20. Toloman D, Biris AR, Maniu D, Bratu I, Giurgiu LM, Biris AS, et al. Phosphate glassy network depolymerization induced by CaO doping. *Part Sci Technol.* **2010**;28:226–35. doi:10.1080/02726351.2010.481581
21. Abd El-Moneim A. DTA and IR absorption spectra of vanadium tellurite glasses. *Mater Chem Phys.* **2002**;73:318–22. doi:10.1016/S0254-0584(01)00355-8
22. Majjane A, Chahine A, Et-Tabirou M, Echchahed B, Do TO, Breen PM. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FTIR studies of vanadium barium phosphate glasses. *Mater Chem Phys.* **2014**;143:779–87. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.10.013
23. S. W. Yung, H. Y. Chiang, Y. S. Lai, F. B. Wu, C. Fu & Y.-M. Lee. Thermal, optical and structural properties of Tb doped zinc aluminum phosphate glasses, *Ceramics International*, **2015**, 41(1), 877–888. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.005>
ouci.dntb.gov.ua+3sciencedirect.com+3pubs.rsc.org+3