

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Chemický model fosforečnanových skel s vápníkem a molybdenem

Monika Chládková

Disertační práce

2022

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**Chemical model of phosphate glasses with calcium and
molybdenum**

Monika Chládková

Doctoral thesis

2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Chemický model fosforečnanových skel s vápníkem a molybdenem jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Monika Chládková

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí disertační práce, doc. RNDr. Janě Holubové, Ph.D., za odborné vedení v průběhu celého doktorského studia, za trpělivost při konzultacích a především za podporu v propojení studia s rodinným životem. Ráda bych také poděkovala prof. Ing. Zdeňku Černoškovi, CSc., za jeho cenné rady a odbornou asistenci při praktických měřeních.

V neposlední řadě děkuji své rodině, především svému manželovi za podporu při studiu a schopnost naučit mě brát věci s nadhledem. Ráda bych poděkovala i své dcerce Elišce za její nikdy nekončící smích, který mě tolik nabíjí energií.

Anotace

Předkládaná práce se zabývá chemií fosforečnanových skel s molybdenem a s vápníkem a molybdenem v široké oblasti složení od ultrafosforečnanů až po difosforečnany. Tato skla jsou studována z hlediska možných oxidačních stavů molybdenu při vytváření oxo-kationtů v závislosti na chemickém složení skel, kdy složení skel je modifikováno jednak změnou složení fosforečnanové sítě a jednak změnou koncentrace molybdenu, jeho postupnou náhradou kationtem vápenatým. Získané výsledky jsou použity k charakterizaci skel pomocí molárních koncentrací reálných chemických sloučenin, tedy pomocí tzv. chemického modelu. Tento model je použit pro vysvětlení některých základních charakteristik studovaných skel.

Klíčová slova

fosforečnanová skla, molybdenyl, ^{31}P MAS NMR, EPR spektroskopie, Ramanova spektroskopie, chemický model

Annotation

The present work deals with the chemistry of phosphate glasses with molybdenum and also with calcium and molybdenum in a wide range of compositions from ultraphosphates to pyrophosphates. These glasses are studied in terms of possible oxidation states of molybdenum during oxo-cation formation depending on the chemical composition of the glasses. The glass composition is modified by changing the composition of the phosphate network and by changing the concentration of molybdenum by gradually replacing it with calcium cation. The obtained results are used to characterize glasses using molar concentrations of real chemical compounds, i.e. using the so-called chemical model. This model is used to explain some basic characteristics of the studied glasses.

Keywords

phosphate glasses, molybdenyl, ^{31}P MAS NMR, EPR spectroscopy, Raman spectroscopy, chemical model

Obsah

1. Úvod a cíle práce.....	11
1.1 Cíle práce	11
2. Anorganická skla.....	13
2.1 Skelný stav	13
2.1.1 Teplota skelného přechodu.....	14
2.2 Dělení a vlastnosti skel.....	16
2.3 Fosforečnanová skla.....	17
2.3.1 Fosforečnanová skla s vápníkem.....	18
2.3.2 Fosforečnanová skla s přechodnými kovy	21
2.4 Metody studia skel	25
2.4.1 Ramanova spektroskopie.....	25
2.4.2 Nukleární magnetická rezonance (NMR)	27
2.4.3 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR).....	29
2.4.4 Rentgenová fluorescence (XRF)	31
2.4.5 Termomechanická analýza (TMA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	32
2.4.6 Povrchová energie	33
2.4.7 Mikrotvrdost podle Vickerse.....	35
3. Experimentální část.....	37
3.1 Syntéza skel.....	37
3.1.1 Příprava skel.....	37
3.2 Experimentální metody	39
3.2.1 Měrná hmotnost a molární objem	39
3.2.2 Rentgenová difrakční analýza	40
3.2.3 Ramanova spektroskopie.....	41
3.2.4 Nukleární magnetická rezonance	41

3.2.5	Elektronová paramagnetická rezonance	42
3.2.6	Rentgenová fluorescence.....	43
3.2.7	Termomechanická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie.....	44
3.2.8	Povrchová energie.....	45
3.2.9	Mikrotvrдость podle Vickerse.....	46
4.	Výsledky a diskuze	48
4.1	Chemický model – princip	48
4.2	Binární fosforečnanová skla s molybdenem	51
4.2.1	Charakteristika skel.....	51
4.2.2	Rentgenová fluorescence.....	53
4.2.3	Elektronová paramagnetická rezonance	54
4.2.4	³¹ P MAS NMR spektroskopie	56
4.2.5	Ramanova spektroskopie.....	58
4.2.6	Chemický model	60
4.2.7	Termická analýza	67
4.2.8	Molární hmotnost, měrná hmotnost a molární objem studovaných skel.....	70
4.2.9	Souhrn	74
4.3	Ternární vápenato-fosforečnanová skla s molybdenem.....	75
4.3.1	Charakteristika skel.....	75
4.3.2	Rentgenová fluorescence.....	77
4.3.3	Elektronová paramagnetická rezonance	77
4.3.4	³¹ P MAS NMR spektroskopie	81
4.3.5	Ramanova spektroskopie.....	85
4.3.6	Chemický model	90
4.3.7	Termická analýza	94
4.3.8	Mikrotvrдость podle Vickerse.....	98
4.3.9	Povrchová energie.....	100

4.3.10	Souhrn	101
5.	Závěr	104
6.	Literatura	107
7.	Publikace	114

Seznam symbolů a zkratek

α – koeficient teplotní roztažnosti

T_g – teplota skelného přechodu

T_d – teplota měknutí

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

H_V – mikrotvrdoost podle Vickerse

M – molární hmotnost

M_s – střední molární hmotnost

M_r – střední relativní molární hmotnost

ρ_s – měrná hmotnost

V_m – molární objem

γ – povrchová energie

EPR – elektronová paramagnetická rezonance

NMR – nukleární magnetická rezonance

TMA – termomechanická analýza

DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

XRF – rentgenová fluorescence

1. Úvod a cíle práce

Fosforečnanová skla představují zajímavou a perspektivní skupinu objemových oxidických skel. V porovnání s křemičitými skly mají fosforečnanová skla nižší teplotu tání i nižší teplotu skelného přechodu, jejich syntéza je tedy relativně dostupnější [1,2]. Ve srovnání s křemičitanovými skly mají fosforečnanová skla s kovy alkalických zemin vynikající propustnost pro UV záření, skla s kovy vzácných zemin mají naopak velký účinný průřez a nízký termooptický koeficient, mají tedy významné využití v oblasti optiky a pevnolátkových laserů [1]. Fosforečnanová skla se také mohou na rozdíl od křemičitých skel kompletně rozpustit ve vodném roztoku a lze je tak použít jako bioskla s aplikací v medicíně. Použitím vhodných modifikujících oxidů je lze však stabilizovat a rozpustnost výrazně snížit [2]. Přídavek alkalických či přechodných kovů naopak způsobuje, že jsou fosforečnanová skla iontově anebo elektronově polovodivá až vodivá [3,4].

V literatuře bylo popsáno již mnoho prací zabývajících se systémy fosforečnanových skel, jejich taveninami, či sklotvornými oblastmi. Přestože bylo syntetizováno a popsáno velké množství fosforečnanových skel s kovy hlavních skupin periodického systému a i s přechodnými kovy, nebylo chování přechodných kovů vystupujících jako kationt podrobněji studováno. Zatímco u s- a p-kovů lze jejich chování ve fosforečnanové síti s vysokou pravděpodobností předpovědět, v případě přechodných kovů, d-prvků, je situace složitější. Pro přechodné kovy je totiž typické, že vytvářejí více stabilních oxidačních stavů a lze je také rozdělit do dvou skupin, a to na přechodné kovy, které samy vystupují jako kationty a na přechodné kovy, které vytvářejí oxo-kationty. Typickým představitelem této druhé skupiny je molybden, a byl proto vybrán pro detailnější studium jeho chování ve fosforečnanových sklech v závislosti na různém složení fosforečnanové sítě. Na základě toho byly formulovány následující cíle práce.

1.1 Cíle práce

Připravit čtyři binární molybdeno-fosforečná skla, a to se složením z oblasti tzv. ultrafosforečnanů, metafosforečnanů, ekvimolární směsi meta- a difosforečnanů a difosforečnanů. Protože ale fosforečná skla nejsou reálně pouhou směsí oxidů, jak se obvykle z praktických

důvodů používá pro jejich popis, a jejich vlastnosti nelze popsat jako aditivní vlastnosti oxidů, je základním cílem práce získat všechny dostupné informace o kationtové a aniontové části skel a na jejich základě navrhnout reálné chemické sloučeniny a jejich molární koncentrace, tedy chemický model skel.

Cílem další části práce je prostudovat chování molybdenu zaměňovaného nepřechodným kovem. Na základě získaných výsledků tedy následně připravit čtyři řady ternárních skel systému $\text{MoO}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, vycházející z metafosforečnanu vápenatého a končící jednotlivými studovanými skly systému $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. U všech připravených řad skel získat všechny potřebné údaje o kationtové a aniontové části a na jejich základě navrhnout a diskutovat chemické modely.

Cílem bylo dále charakterizovat všechna připravená skla v této práci teplotou skelné transformace T_g , koeficientem teplotní roztažnosti α , mikrotvrdostí podle Vickerse a povrchovou energií. Pokusit se korelovat kompoziční závislosti těchto vlastností s chemickým složením skel.

2. Anorganická skla

První sklovité materiály, například ve formě opracovaného obsidiánu, používali lidé již od doby kamenné. Kolem 5000-1600 př.n.l. lidé začali účelně vyrábět skelné výrobky jako korálky či jiné odlévané tvary z forem a také povrchové glazury keramických výrobků [5]. Po staletí vyráběli lidé sklo roztavením přírodních materiálů, jako jsou písek a křemen, mořská sůl, mořské lastury a popel z určitých rostlin a stromů. Písek či křemen byly zdrojem důležitého oxidu křemičitého, mořská sůl, lastury a popel z rostlin dodávaly do skloviny především oxid sodný, oxid vápenatý a oxid draselný [5]. I když bylo po dlouhá staletí pro lidstvo známé, které suroviny jsou pro výrobu skel potřebné, o nalezení teorie popisující detailní strukturu skel se začalo usilovat až později.

2.1 Skelný stav

Pro detailní popis, co to vlastně znamená pojem sklo či sklovitý, dnes již existuje mnoho definic. Od těch jednodušších převážně pro laickou veřejnost až po obsáhlejší určené pro vědecké odborníky. „Sklo je nerovnovázný, nekystalický materiál, který se v krátkém časovém měřítku jeví jako pevný, ale ve skutečnosti neustále relaxuje do kapalného stavu.“ Tato definice bývá dostačující právě pro začínající studenty či pro běžnou veřejnost. Naopak podrobná definice určená pokročilým studentům a odborníkům oboru zní: „Sklo je nerovnovázný, nekystalický kondenzovaný stav hmoty, který vykazuje skelný přechod. Struktura skel je podobná struktuře odpovídajících podchlazených kapalin a spontánně přechází právě do stavu podchlazené kapaliny. Jejich konečným osudem, na hranici nekonečného času, je krystalizace [6].

První teorie o struktuře skel byly vypracovány podle systému křemičitých skel, přesněji řečeno na základě křemičitých krystalů. Teoreticky lze totiž skla považovat za materiál s velkým množstvím malých krystalů, resp. mikrokrystalů. Mezi prvními tak byla Lebeděvova krystalitová, která byla následně nahrazena nejrozšířenější Zachariasenovou teorií neuspořádané mřížky [7]. Lebeděvova teorie předpokládá, že se struktura skel skládá z nanokrystalů – krystalitů (~20Å), které jsou propojeny amorfními oblastmi. Naopak Zachariasenova teorie z roku 1932 předpokládá, že povaha vazeb ve sklech je stejná jako v krystalech a že základní strukturní jednotky jsou

rozmístěny sice rovnoměrně, avšak neuspořádaně. Podle Zachariassenovy teorie by měly být při tvorbě skel uplatněny čtyři pravidla [7]:

- Jeden atom kyslíku je spojen s maximálně dvěma kationty.
- Koordinační čísla přítomných kationtů by měla být malá (3 až 4).
- Koordinační polyedr kyslíku s ostatními polyedry sdílí pouze své vrcholy.
- V případě trojrozměrných sítí každý koordinační polyedr kyslíku sdílí minimálně tři své vrcholy.

Nejčastěji používané modely popisující skelnou strukturu jsou dnes založeny právě na Zachariassenově teorii. Postupem času přibyla ještě tři další pravidla [7].

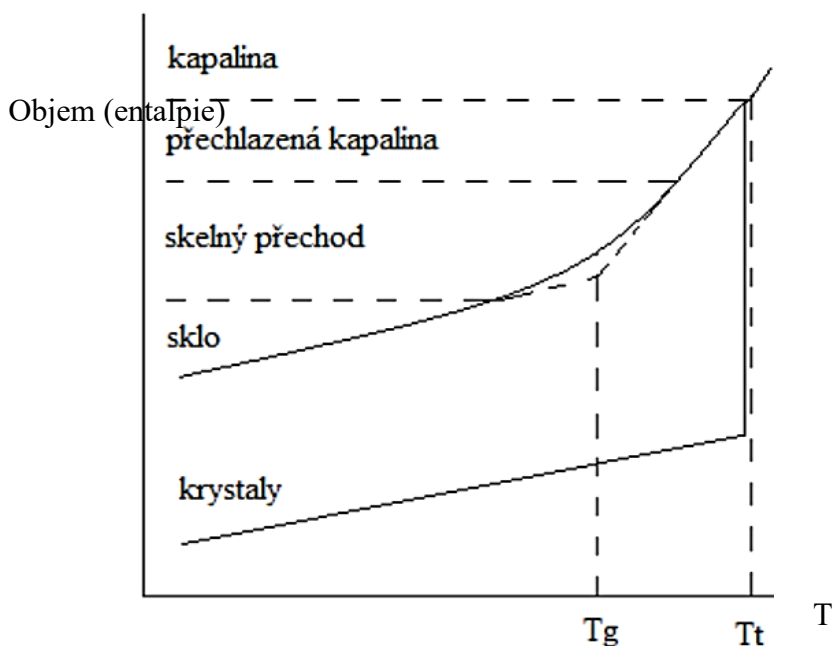
- Skelný systém musí obsahovat vysoké množství kationtů, které jsou obklopeny kyslíkovými tetraedry nebo trojúhelníky.
- Tetraedry nebo trojúhelníky spolu navzájem sdílí jen své vrcholy.
- Některé atomy kyslíku jsou vázány pouze na dva kationty a nevytváří žádné další vazby s jinými kationty.

Všeobecně mají všechna skla jediný společný znak, a to neuspořádanou strukturu svých stavebních jednotek na dlouhou vzdálenost. V povaze chemických vazeb se však od sebe skelné materiály mohou výrazně lišit. Nelze tak přenášet závěry vyplývající ze vztahů mezi vlastnostmi a chemickým složením v jednom skelném systému na druhý skelný systém s odlišným chemickým složením [8].

2.1.1 Teplota skelného přechodu

V rámci kinetické teorie vycházíme z toho, že každá kapalina je teoreticky schopná tvořit sklo, pokud ji ochladíme dostatečnou rychlostí, aby se strukturální jednotky nestihly uspořádat na dlouhou vzdálenost, tedy že nedojde ke krystalizaci [8]. Skelný stav je definovaný jako nerovnovážný, potenciální krystal by byl v rovnovážném stavu. Na obr. 1 je vynesena závislost změny objemu (entalpie) kapaliny na teplotě. Ve většině případů, když je dosaženo bodu tání (T_t), spolu koexistují jak kapalná, tak i pevná fáze. Při následném snižování teploty mohou nastat dva děje. Za prvé dochází ke krystalizaci a tedy i ke zmenšování objemu materiálu (nebo k poklesu

entalpie). Pokud chlazení za rovnovážných podmínek i nadále pokračuje, objem pevné fáze se zmenšuje podle koeficientu teplotní roztažnosti (při změně entalpie směrnice křivky udává tepelnou kapacitu krystalu. V druhém případě nastane jev, kdy teplota kapaliny klesne pod teplotu tání bez známek krystalizace a dostává se tak do oblasti podchlazené kapaliny, která je v metastabilní rovnováze. Během ochlazování výrazně narůstá viskozita kapaliny a snižuje se pohyblivost atomů, ty se tak nestihnou uspořádat do pravidelné krystalické mřížky. Pod rozhraním, které se nazývá teplota skelného přechodu (T_g), materiál dosahuje termodynamicky nerovnovážného stavu a stává se tuhým a křehkým. Teplota skelného přechodu je tedy hranicí mezi podchlazenou kapalinou a pevným sklem. Hodnota teploty skelného přechodu ale není konstantou, závisí na rychlosti chlazení. Když chlazení probíhá s vyšší rychlostí, T_g je mírně posunuto k vyšším hodnotám a naopak. Současně platí, že nezávisle na chemickém složení skel, hodnota T_g odpovídá viskozitě v rozmezí $10^{12,0}$ - $10^{12,5}$ Pa.s. Zároveň čím vyšší je rozdíl mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu, tím vyšší je tepelná stabilita skla, jinými slovy, tím vyšší je sklon systému k tvorbě skla [9].



Obr. 1 Schématické znázornění tvorby

2.2 Dělení a vlastnosti skel

Jak již bylo řečeno, pro všechna skla je společné, že jejich strukturní jednotky jsou pravidelně uspořádané pouze na krátkou vzdálenost (dva až tři atomy). Na dlouhou vzdálenost uspořádanost mizí v celém jejich objemu [8]. Z chemického hlediska lze skla dělit na organická a anorganická, ty lze dále dělit na skla oxidová a neoxidová. Skla oxidová mohou být jednosložková (např. křemenné sklo) a vícesložková. Více než 90 % skel je oxidových, převážně křemičitanových. Mezi speciální oxidová nekřemičitanová skla se řadí fosforečnanová a fluorofosforečnanová skla, používaná například v laserových technologiích (nejčastěji dopovaná kovy vzácných zemin) a dále např. skla germaničitanová a boritanová [8-10]. Mezi neoxidová skla patří např. kovová skla, halogenidová a především chalkogenidová skla, která se dělí na sulfidová, selenidová a telluridová. Tato skla mají nenahraditelný podíl v technologii resistivního přepínání paměti a v optice. Halogenidová skla se používají jako skelná vlákna díky své vynikající transparentnosti. Existují ale i pouze jednoprvková skla, např. skelný selen, který je nedílnou součástí reprografických přístrojů [10].

V dnešních dnech mají skla nespočet využití, od okenních tabulí, lahví a skleniček (sodno-vápenato-křemičitanové sklo), přes elektrické zářivky (křemenné sklo) až po již zmíněná optická vlákna. Skla již nejsou přídavkem určitých oxidů pouze barvena, ale při vystavení světlu nebo teplu se dokáží zatmavit. Precisně vyrobená a speciálně upravená (broušení, leštění, specifické povrchové vrstvy) skla se používají jako zrcadla v teleskopech nebo jako čočky v mikroskopech. Skelná vlákna se mohou použít jako izolátory anebo se svazek těchto vláken může zformovat do kilometrů dlouhých kabelů využívaných k přenosu informací po celém světě. Silné desky z olovnatého skla se používají jako radiační štíty v jaderných elektrárnách [10]. V neposlední řadě nelze zapomenout na bioskla, ať už vápenato-fosforečnanová anebo křemičitanová, která se používají při léčbě poškozené kostní tkáně [2,10].

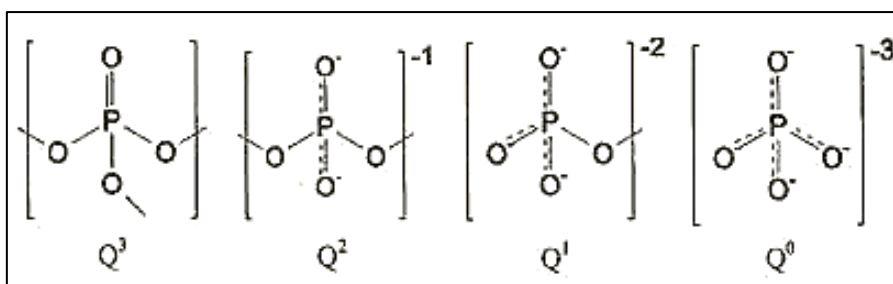
Vlastnosti skelných materiálů můžeme rozdělit do tří oblastí, a to na chemické vlastnosti, na fyzikální vlastnosti závislé na chemických vazbách a na vazebných energiích a dále na fyzikální vlastnosti nezávislé na chemických vazbách, avšak závislé na polarizovatelnosti atomů a na elektronové konfiguraci. Chemické vlastnosti ovlivňují chování skel v prostředí různých chemických látek. Mezi fyzikální vlastnosti skel se všeobecně řadí teplotní roztažnost, měrná

tepelná kapacita, tepelná vodivost, elektrická vodivost, dielektrické ztráty, modul pružnosti, viskozita a povrchové napětí, index lomu, a molární refrakce [8].

2.3 Fosforečnanová skla

Oxid fosforečný (P_2O_5) patří hned vedle SiO_2 a B_2O_3 mezi významné sklotvorné oxidy. V porovnání s křemičitými skly mají fosforečnanová skla nižší teplotu tání i nižší teplotu skelného přechodu [1,2,8,11]. Jsou propustná pro ultrafialové záření, používají se jako optická vlákna, vlnovody a jako pevnolátkové lasery [1,11]. Fosforečnanová skla s hliníkem se díky svému nízkému T_g (~ 400 °C) používají jako speciální zátavová skla. Skla se zinkem, které mají teplotu zpracování pod 400 °C, mohou být použita do kompozitních materiálů spolu s vysokoteplotními polymery a fosforečnanová skla se železem jsou díky své nízké procesní teplotě a chemické odolnosti využívány v průmyslu zpracování jaderného odpadu [1]. Fosforečnanová skla se také mohou kompletně rozpustit ve vodném roztoku, kde vytvářejí iontové prostředí shodné s prostředím lidského těla. Velký zájem proto budí i v oblasti biomateriálů, především pokud zároveň obsahují i vápník [1,2].

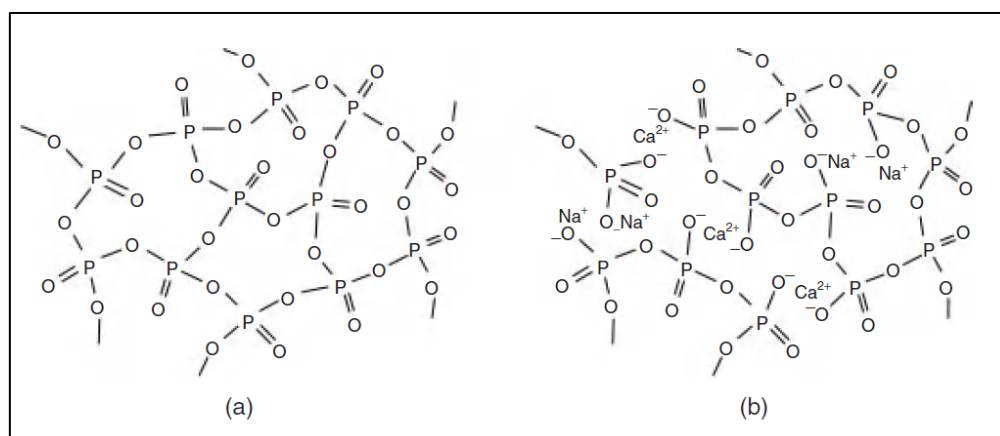
Sklotvornou složkou fosforečnanových skel je P_2O_5 , základní strukturální jednotkou je tetraedr PO_4^{3-} , kdy jeden z kyslíků je na fosfor vázán dvojnou vazbou. Zbylé tři kyslíky se mohou vázat na další fosforečnanové jednotky a vytvářet tak rozvětvenou skelnou síť [1]. Kyslíky, které propojují jednotlivé fosforečnanové strukturální jednotky, se nazývají můstkové. Množství těchto kyslíků v rámci jedné tetraedrické jednotky lze vyjádřit symbolem Q^n , kde Q znamená quantity – množství, horní index n udává počet můstkových kyslíků na jednu strukturální jednotku [5]. Strukturální jednotka se třemi můstkovými kyslíky se označuje symbolem Q^3 a představuje



Obr. 2 Fosforečnanové strukturální jednotky.

ultrafosforečnany, tedy trojrozměrnou síť. Symbol Q^2 se dvěma můstkovými kyslíky charakterizuje metafosforečnany a symbol Q^1 představuje difosforečnany s jedním můstkovým kyslíkem. Q^0 pak reprezentuje ortofosforečnany, které můstkový kyslík nemají (obr. 2). Vyjádření množství můstkových kyslíků je typické i pro další skla, například pro křemičitá, která mají ale o jeden můstkový kyslík navíc, tedy symbol Q^4 [1,2].

Hygroskopickou síť fosforečnanových skel lze stabilizovat přidáním modifikujících oxidů, jako CaO, Na₂O, MgO, ale především přidávkem přechodných kovů, tedy kovů s vyšším a zároveň variabilním mocenstvím [2]. Původně rozvětvená síť vzájemně propojených tetraedrických jednotek (obr. 3 (a)) pak nově vytváří fosforečnanové řetězce a/nebo kruhy vzájemně provázané přes ionty modifikujících oxidů (obr. 3 (b)) [2].



Obr. 3 Struktura fosforečnanových skel.

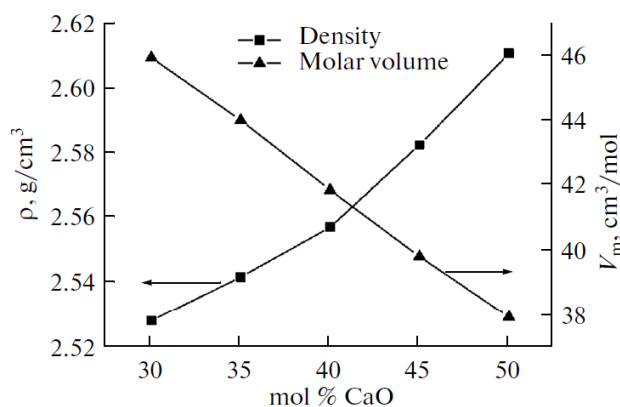
2.3.1 Fosforečnanová skla s vápníkem

Vápenato-fosforečnanová skla jsou právě díky jejich složení hojně používána jako biomateriály. Vápník a fosfor patří mezi důležité prvky při tvorbě kostí a zubů v lidském organismu. Oproti prvním skelným biomateriálům, kde je základní stavební matricí SiO₂, se liší lepší rozpustností ve vodném prostředí a díky nepřítomnosti SiO₂ i nízkou toxicitou a tedy lepším přijetím hostitelskou tkání [2,12,13]. Mezi další důležité vlastnosti vápenato-fosforečnanových skel patří vysoká propustnost záření v UV oblasti a vyšší chemická odolnost oproti fosforečnanovým sklům [14].

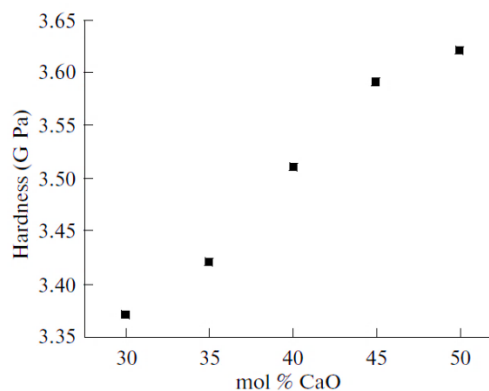
Jak bylo řečeno, přidavek oxidu vápenatého zvyšuje chemickou odolnost fosforečnanových skel. Autoři článku [14] prokázali nárůst teploty skelného přechodu T_g spolu se zvyšujícím se obsahem CaO, skla studovali metodou DTA. T_g skel o složení $x\text{CaO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 35, 40, 45, 50$ a 55 , rostlo od 467°C až k 547°C . V článku [15] měřili T_g studovaných skel metodou DSC, u metafosforečnanového skla ($50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$) naměřili hodnotu 550°C .

Binární vápenato-fosforečnanová skla $x\text{CaO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 30, 35, 40, 45$ a 50 mol. %, byla studována i v práci [16]. Na základě jejich zjištění se zvyšujícím se obsahem CaO roste měrná hmotnost skel a molární objem naopak klesá. U skla s obsahem $50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ zjistili měrnou hmotnost $\rho=2,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a ze vztahu $V_M = M/\rho$ (M = molekulová hmotnost daného skla) byl dopočten molární objem $37,92 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (obr.4).

Autory [16] byla zároveň sledována i Vickersova tvrdost a bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem CaO Vickersova tvrdost roste. U skla s $50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ byla naměřena hodnota $3,62 \text{ GPa}$ (obr.5). Vickersovu tvrdost studovali i v práci [15], kde měřili tvrdost jak u relaxovaného, broušeného a leštěného skla stejného složení ($3,5\pm 0,1 \text{ GPa}$) a zároveň u relaxovaného, broušeného, leštěného a následně znovu relaxovaného skla ($3,4\pm 0,1 \text{ GPa}$).



Obr. 4 Měrná hmotnost a molární objem skel systému $x\text{CaO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [16].

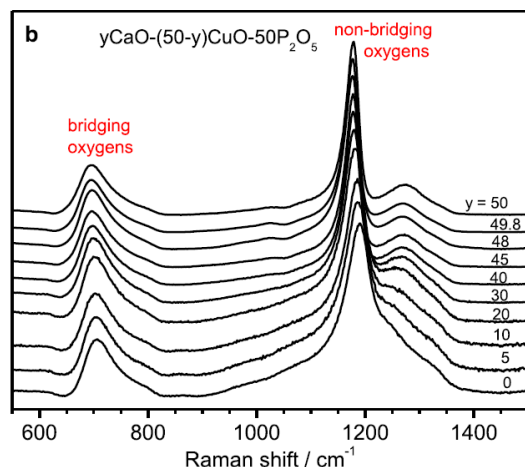


Obr. 5 Vickersova tvrdost skel systému $x\text{CaO}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [16].

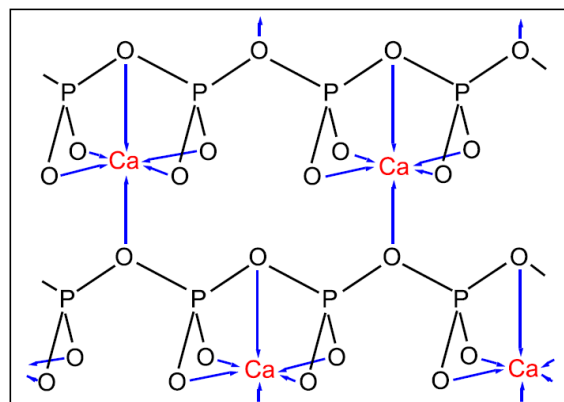
Černošek a kol. [17] studovali metafosforečnanová skla s mědí, která byla postupně nahrazována vápníkem. V Ramanově spektroskopii byly k charakteristickým vibracím pro metafosforečnanová skla s vápníkem přiřazeny pásy $\sim 695 \text{ cm}^{-1}$ (symetrické vibrace Q^2 strukturních jednotek s můstkovými kyslíky), $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ (symetrické vibrace Q^2 strukturních

jednotek s nemůstkovými kyslíky) a $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ (obr. 6). Vápenato-fosforečnanová skla studovali Ramanovou spektroskopií autoři i v pracích [18,19], kde prokázali přítomnost charakteristických pásů při stejných vibracích.

Autoři článku [17] svou studií zároveň prokázali, že se vápník do metafosforečnanových skel vestavuje jako šestikoordinovaný. Z Ramanových spekter, kde byly ionty Cu^{2+} postupně nahrazovány ionty Ca^{2+} bylo patrné, že dochází ke změně intenzity vibrací nejen u 1180 cm^{-1} , ale i u 695 cm^{-1} , (obr. 6), z čehož vyplývá, že se vápník neváže pouze na nemůstkové kyslíky, ale i na můstkové. Tato teorie je v souladu s [20]. Pro upřesnění je vhodné uvést, že u metafosforečnanů s dvojmocným kationtem jsou celkem čtyři nemůstkové kyslíky a dva můstkové kyslíky na jeden kationt. Celkem pět kyslíků vázaných na Ca^{2+} pochází od jednoho metafosforečnanového řetězce a přes jeden můstkový kyslík je vápenatý iont vázaný k druhému řetězci, viz obr. 7. Vápník s metafosforečnanovými řetězci tak vytváří větší provázané celky, což významně ovlivňuje vlastnosti skel [17].



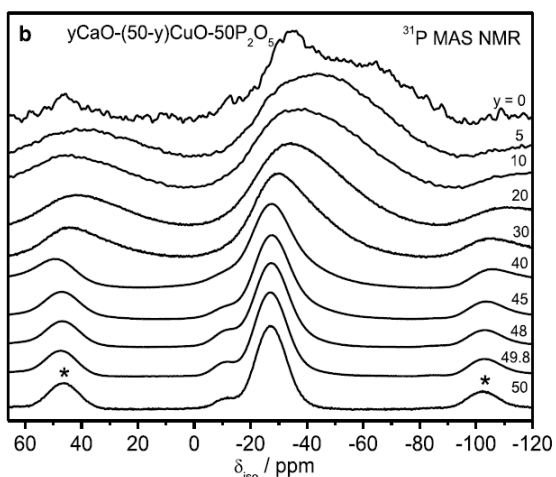
Obr. 6 Ramanova spektra systému $y\text{CaO}-(50-y)\text{CuO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ [17].



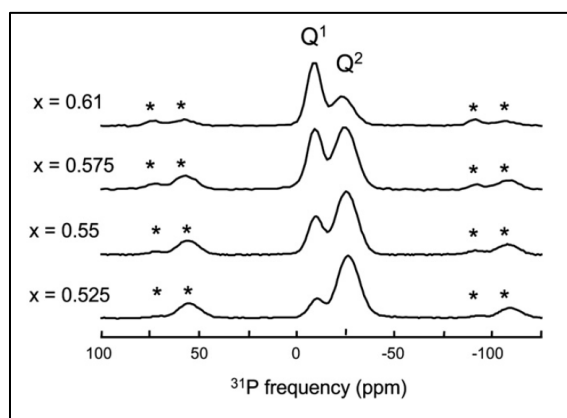
Obr. 7 Schéma metafosforečnanové struktury provázané šestikoordinovaným vápníkem [17].

Připravená skla [17] byla zároveň studována i pomocí NMR spektroskopie. U skla se složením $50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ měl nejintenzivnější pás posun u -27 ppm , který odpovídá Q^2 strukturním jednotkám, méně intenzivní pás měl posun u -11 ppm (Q^1 strukturní jednotky) (obr.8). Skla se složením $x\text{CaO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0,525 < x < 0,61$) studovali pomocí NMR spektroskopie i autoři [13].

Chemické posuny nejintenzivnějších dvou pásů nabývaly hodnot $-27,5$ ppm (Q^2) a $-10,5$ ppm (Q^1) (obr.9). Čím vyšší byl obsah CaO, tím narůstal pás odpovídající obsahu strukturních jednotek Q^1 .



Obr. 8 ^{31}P MAS NMR spektra systému $y\text{CaO}-(50-y)\text{CuO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ [17].



Obr. 9 ^{31}P MAS NMR spektra systému $x\text{CaO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [13].

2.3.2 Fosforečnanová skla s přechodnými kovy

Fosforečnanová skla s přechodnými kovy jsou v současné době často studována. Přechodné kovy zpevňují jinak hygroskopickou síť fosforečnanových skel, z čehož vyplývá vyšší odolnost vůči vlhkosti a vyšší termická stabilita. Skla s vysokým obsahem přechodných kovů jsou elektricky polovodiivá až vodiivá, absorbují záření ve viditelné oblasti a jsou propustná v ultrafialové oblasti [21-25]. Fosforečnanová skla s přechodnými kovy jsou studována z hlediska využití v pevnolátkových laserech, luminiscenčních solárních koncentrátorech a jako optická vlákna v komunikačních zařízeních [21]. Specifické elektrické vlastnosti a také barevnost skel je způsobena více oxidačními stavy přechodných kovů [4,21,26].

Při studiu přechodných kovů [21] bylo zjištěno, že mangan, chrom a vanad jsou v metafosforečnanových sklech téměř zredukovány, zatímco molybden, titan a měď zůstávají většinou ve stavech s vyšší valencí. Míra redukce přechodných kovů je ovlivněna mnoha faktory. Záleží jak na formálním složení skel, tak na výsledném složení, které se ve sklech vytvoří. Dále záleží na teplotě a délce trvání kalcinace a syntézy, míru redukce ovlivní i přidavek redukčních či oxidačních činidel a atmosféra v peci.

V případě přechodných kovů dochází i k tzv. komplexaci s kyslíkem a následné tvorbě komplexních kationtů, například VO^{2+} , MoO^{4+} , ZrO^{2+} a TiO^{2+} [21].

2.3.2.1 Fosforečnanová skla s molybdenem

Fosforečnanová skla s molybdenem jako jedním z typických zástupců přechodných kovů mají mnoho zajímavých vlastností. Jsou známá svou elektronovou vodivostí [27-29], absorpcí záření ve viditelné oblasti, propustností UV záření, a v neposlední řadě svou schopností začlenit se do skelné sítě, kde ve výsledku působí jako sklotvorný prvek [21]. Zároveň podle [21] molybden ve fosforečnanových sklech nevytváří pouze molybdenany (MoO_4^{2-}), ale právě již zmíněné komplexní kationty molybdenyly s šestimocným Mo^{VI} a s pětimocným Mo^{V} a to s jedním anebo se dvěma kyslíky, tedy MoO^{4+} , MoO^{3+} , MoO_2^{2+} a MoO_2^+ .

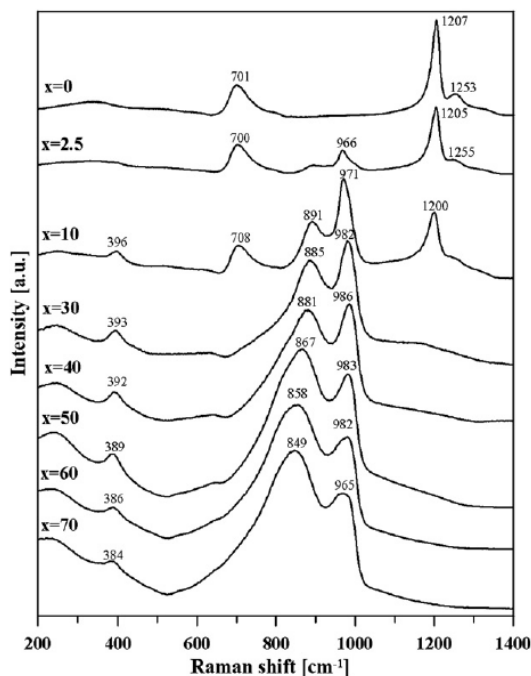
Bylo zjištěno, že MoO_3 a P_2O_5 tvoří stabilní binární skla v širokém rozmezí složení od 0 do 86 mol. % obsahu MoO_3 [25, 30]. Molybden se běžně vyskytuje ve dvou oxidačních stavech, jako bezbarvý Mo^{6+} (systém d^0) a Mo^{5+} (d^1), který fosforečnanová skla barví do zelených až modrých odstínů. Podle [26,31] se v závislosti na svém obsahu MoO_3 chová buď jako podmíněně sklotvorný oxid nebo jako modifikátor skelné sítě. Při nízkém obsahu molybdenu působí MoO_3 jako modifikátor, avšak při obsahu $\text{MoO}_3 \geq 20$ mol. % se atomy molybdenu váží přednostně na kyslík, který není součástí fosforečnanového tetraedru. Molybden a kyslík pak tvoří své vlastní strukturální jednotky jako MoO_6 a působí tak jako síťotvorný oxid [26]. Bridge a Patel [32] tento jev vysvětlují tak, že z důvodu převážně kovalentní povahy vazeb Mo-O působí MoO_3 spíše jako síťotvorný oxid než jako modifikující. Oproti předpokládaným fosforečnanovým řetězcům se tak ve fosforečnanových sklech vlivem molybdenu mnohem pravděpodobněji vytvoří provázaná trojrozměrná síť. Podle studie autorů [31] je ve srovnání s oxidy těžkých kovů (Bi_2O_3 a PbO) MoO_3 lepším síťotvorným oxidem, ale TeO_2 , SeO_2 a V_2O_5 jsou naopak lepšími síťotvornými oxidy než MoO_3 .

Bridge a Patel [30] dále studovali strukturu binárních fosforečnanových skel s molybdenem v celém rozsahu oblasti sklotvornosti pomocí infračervené spektroskopie. Vytvořili trojrozměrný model skelné sítě založený na myšlence, že stejné strukturální jednotky propojené vazbami Mo-O-P, které se nacházejí v krystalech, se nacházejí i ve sklech. Tedy, že skelná struktura je tvořena

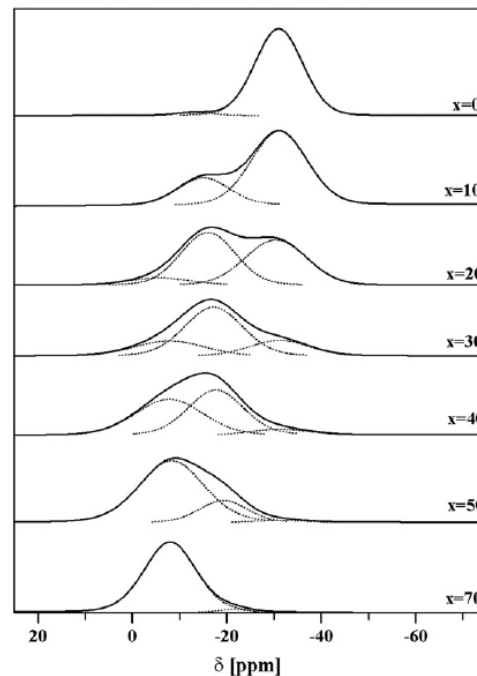
deformovanými polyedry krystalických strukturních jednotek, jako PO₄ tetraedry, MoO₆ oktaedry a meta-, di- a ortofosforečnany, měnící své vzájemné poměry v závislosti na obsahu MoO₃.

Autoři článku [33] studovali binární fosforečnanová skla s molybdenyly o složení xMoO₃-(100-x)P₂O₅, kde x = 7, 10, 20, 40, 60, 80. Jednotlivá skla studovali Ramanovou spektroskopií a výsledky porovnávali se spektry odpovídajících krystalických vzorků. Výsledky ukázaly přítomnost metafosforečnanu molybdenylu (MoO₂(PO₃)₂) s charakteristickými vibracemi u 408 cm⁻¹ a 982 cm⁻¹ ve všech studovaných sklech. Od skla s 20 mol. % MoO₃ (reálný obsah 48 mol. % MoO₃) se objevil pás u 880 cm⁻¹, který odpovídá difosforečnanu molybdenylu ((MoO₂)₂P₂O₇). Je zajímavé, že metafosforečnan molybdenylu byl přítomen i ve skle s nejvyšší koncentrací MoO₃ (76 mol. %).

Studiem molybdenylů ve struktuře ternárních fosforečnanových skel se dále zabývali autoři článku [25]. Ve skelném systému xMoO₃-50ZnO-(50-x)P₂O₅ zjistili přítomnost molybdenylů MoO⁴⁺ a MoO³⁺, přičemž převládal bezbarvý MoO⁴⁺. Zároveň ale zjistili přítomnost molybdenanu MoO₄²⁻ s charakteristickými vibracemi v oblasti 893-883 cm⁻¹. Šubčík a kol. [34] studovali Ramanovou a ³¹P MAS NMR spektroskopií skelný systém (100-x)[0,5ZnO-0,5P₂O₅]-xMoO₃. S rostoucím obsahem MoO₃ zjistili pásy u 390 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ a 980 cm⁻¹, přičemž poslední dva pásy s rostoucím obsahem MoO₃ narůstaly na intenzitě a byly přiřazeny k symetrickým vibračním vazeb v oktaedru MoO₆ (obr. 10). Z výsledku z ³¹P MAS NMR spektroskopie, obr. 11, je patrné, že nejvýraznější pás má chemický posun u -31 ppm, který odpovídá Q² strukturním jednotkám. Se zvyšujícím se obsahem MoO₃ se objevily pásy u -17 ppm a -7 ppm. Tyto pásy byly přiřazeny k Q¹ a Q⁰ strukturním jednotkám a se zvyšujícím se obsahem MoO₃ se posouvaly k vyšším polím. Pás odpovídající metafosforečnanům naopak postupně ztrácel na intenzitě. Autoři tak na základě výsledků z Ramanovy a ³¹P MAS NMR spektroskopie přepokládají, že se ve sklech s vysokým obsahem MoO₃ vytvářejí klastry MoO₆ oktaedrů, které jsou navzájem provázané přes své vrcholy a hrany. Vazby Mo-O-Mo byly prokázány již ve sklech s 60 mol. % P₂O₅ [34]. V práci [35] byla studována struktura skel pseudobinárního systému NaPO₃-MoO₃ pomocí ⁹⁵Mo MAS NMR spektroskopie a z výsledků usoudili na přítomnost především MoO₄ tetraedrů, v menší míře pak MoO₆ oktaedrů.

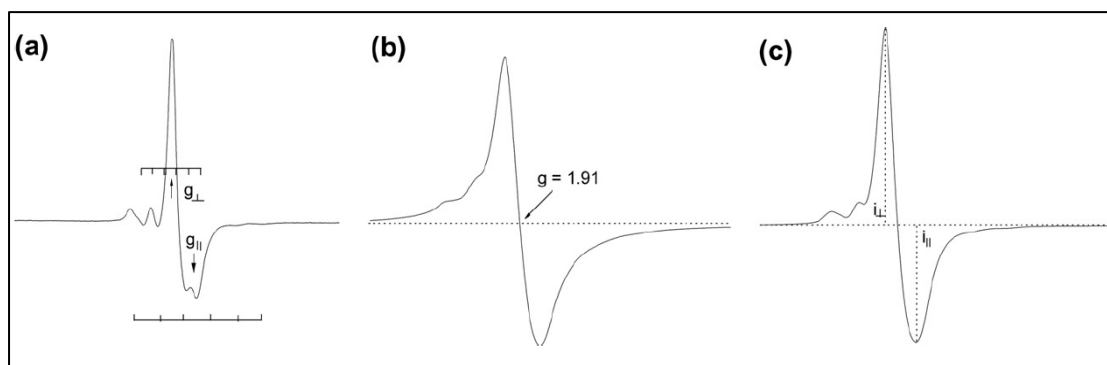


Obr. 10 Ramanova spektra systému $(100-x)[0,5\text{ZnO}-0,5\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ [34].



Obr. 11 ^{31}P MAS NMR spektra systému $(100-x)[0,5\text{ZnO}-0,5\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ [34].

Vzhledem k přítomnosti nepárového elektronu u pětimocného molybdenu ($4d^1$) lze Mo^{V} použít jako sondu v EPR spektroskopii a určit tak lokální symetrii okolí molybdenu. Autoři článku [26] studovali skelný systém $x\text{MoO}_3(1-x)[\text{P}_2\text{O}_5.\text{CaO}]$ a předpokládali, že ionty Mo^{5+} jsou obklopeny pěti kyslíkovými ligandy ve tvaru tetragonální pyramidy s jednou dvojnou vazbou $\text{Mo}=\text{O}$ (obr. 12). Naopak Boudlich a kol. [36] ve sklech systému $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{O}$ určili jako okolí iontu Mo^{5+} axiálně deformovaný oktaedr.



Obr. 12 EPR spektra skelného systému $x\text{MoO}_3(1-x)[\text{P}_2\text{O}_5.\text{CaO}]$, kde $x = 0,3$ mol. % (a), $x = 20$ mol. % (b) a $x = 50$ mol. % (c) [26].

Vzhledem k možné redukci molybdenu bylo v práci [37] studováno chování molybdenu a wolframu ve skelném systému $\text{NaPO}_3\text{-MO}_3$, kde $M = \text{Mo, W}$. Autoři zjistili, že k redukci Mo a W dochází pravděpodobně pouze tehdy, když je okolí příslušného kationu oktaedrické. Autoři [38] při studiu skel systému $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ mimo jiné zjistili, že redukce molybdenu je tím vyšší, čím vyšší je ve studovaném systému obsah P_2O_5 . Podobný jev byl sledován i v [39], kde nejvyšší poměr $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{total}}$ byl prokázán pro $x = 0,22$ v systému $0,10\text{Li}_2\text{O} - 0,9[x(\text{MoO}_3)_2 - (1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$, s rostoucím množstvím MoO_3 se výsledný poměr $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{total}}$ snižoval.

Jak již bylo řečeno, díky elektronovým přeskokům jsou fosforečnanová skla s molybdenem elektricky polovodivá až vodivá. Právě z hlediska elektronové a iontové vodivosti byl studován skelný systém $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [28]. Elektronová a iontová vodivost skel byla studována i u systému $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [29]. Elektrické a optické vlastnosti skel stejného systému se zaměřením na využití v laserové technologii byly předmětem studia i v článku [27].

V [31] se autoři článku zabývali přípravou netradičních skel s molybdenem, tedy ternárními skly připravovanými z MoO_3 a dále z oxidů jako LiO_2 , SeO_2 , TeO_2 , PbO , Bi_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , La_2O_3 a Nd_2O_3 . V mnoha případech nebylo možné připravit stabilní skla s obsahem MoO_3 méně než 50 mol. %. V některých systémech se ale objevila druhá oblast sklotvornosti, ve které naopak obsah MoO_3 nepřesahoval 20 mol. %. Tento jev si vysvětlovali právě schopností molybdenu při nižších koncentracích působit jako modifikátor, zatímco při vyšších koncentracích MoO_3 působí jako síťotvorný oxid.

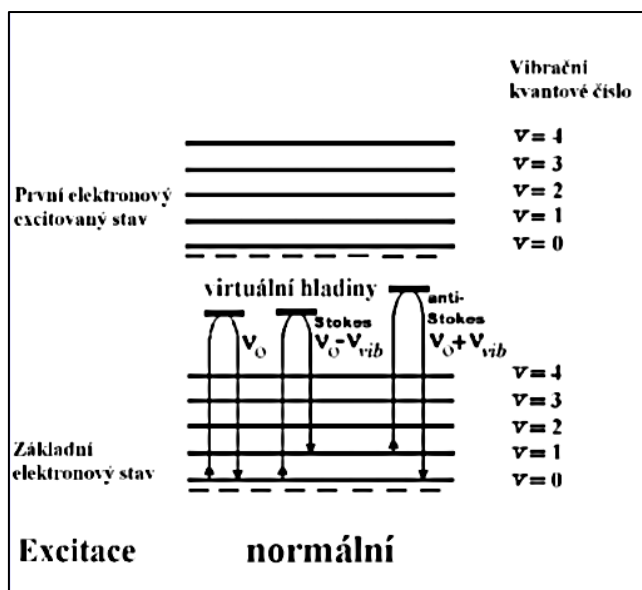
2.4 Metody studia skel

2.4.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi běžně používané metody studia struktury skel. Nese jméno po indickém fyzikovi Chandrasekharu Venkatu Ramanovi, který v roce 1930 získal Nobelovu cenu za práci o rozptylu světla a za objev jevu nyní pojmenovaném po něm – Ramanův jev anebo Ramanův rozptyl [40].

Ramanova spektroskopie je spolu s infračervenou spektroskopií vibrační spektroskopií a obě tyto metody se mohou při studia struktury materiálů doplňovat. K získání charakteristického

spektra látek se využívá excitace kvantovaných vibračních stavů molekul do virtuálních vibračních hladin. Molekuly zde vibrují s vyšší energií než na původní (základní) energetické hladině. K excitaci molekul se používá monochromatické záření laserů a laserových diod obvykle v rozsahu 300-1064 nm. Většina záření vzorkem projde, ale přibližně 10^{-4} fotonů se elasticky rozptýlí beze změny frekvence, tedy beze změny energie (Rayleighův rozptyl). Přibližně 10^{-8} fotonů se ale rozptýlí neelasticky a dochází ke změně frekvence rozptýleného záření. Tento jev se nazývá nepružný rozptyl a dělí se na Stokesův a anti-Stokesův rozptyl. V případě Stokesova rozptylu molekula po excitaci vibračního stavu zůstane na vyšší vibrační hladině, než jaká byla původní. Emitované záření má tedy nižší frekvenci než budící záření. V případě anti-Stokesova rozptylu se molekula na vyšší vibrační hladině nacházela ještě před excitací a deexcitací se vrátila na základní energetickou hladinu, vyzářené záření má tedy vyšší frekvenci než budící záření, tento efekt je ale méně pravděpodobný (obr. 13). V Ramanově spektroskopii se proto využívá především Stokesova rozptylu. Ramanovo spektrum tedy představuje charakteristický Stokesův rozptyl studované látky v jednotkách energie cm^{-1} . Podmínkou pro aktivitu vibrace v Ramanově spektroskopii je změna polarizovatelnosti molekuly při vibračním pohybu [41-44]. Samostatnou kapitolu tvoří totálně symetrické vibrace, tedy vibrace, při kterých se nemění geometrie molekuly. Vzhledem k tomu, že záření laseru je vždy polarizované, jsou totálně symetrické vibrace poměrně snadno získatelné z měření. Jejich analýza potom může zjednodušit vibrační analýzu studovaných materiálů.



Obr. 13 Schéma energetických přechodů.

2.4.2 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Nukleární magnetická rezonance (NMR) patří spolu s elektronovou paramagnetickou rezonancí (EPR) mezi spektroskopie magnetické rezonance. Při NMR se měří frekvence, při níž dochází k rezonanci mezi jaderným spinem a elektromagnetickým zářením, pokud je molekula vystavena působení silného magnetického pole. K měření se využívá radiofrekvenční záření o desítkách až stovek MHz [41,43,45,46]. NMR se používá k identifikaci či kvalitativní analýze sloučenin, podává totiž mnoho informací o struktuře molekul daných sloučenin. Nejčastěji se využívá pro studování látek obsahující izotopy ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si a ^{31}P [45].

Základní podmínkou pro měření v NMR je nenulový jaderný spin, tedy lichý počet protonů či neutronů anebo obou částic. Látky s nenulovým jaderným spinem I mají podle rovnice:

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

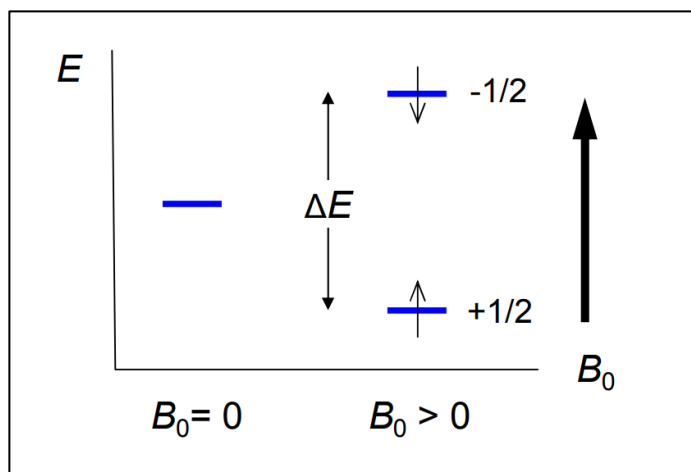
nenulový i magnetický moment μ , který se vlivem vnějšího magnetického pole natočí buď ve směru anebo proti směru tohoto pole. Konstanta γ představuje gyromagnetický poměr jádra, stanovený empiricky, a \hbar redukovanou Planckovu konstantu. Spin jádra I je dán kombinací spinů protonů a neutronů, které nabývají hodnot $+\frac{1}{2}$ anebo $-\frac{1}{2}$. Jaderný spin tak může nabývat řady celočíselných i poločíselných hodnot. Vnější magnetické pole (indukce B_0) vyvolává rozštěpení základních degenerovaných hladin jádra na nedegenerované hladiny. Počet hladin, respektive počet možných orientací vektoru magnetického momentu jádra, je rovno $2I + 1$ [43,45,46]. Pokud je tedy jaderný spin vodíku ^1H $I = \frac{1}{2}$, dochází k rozštěpení na dvě hladiny podle obr. 14.

Energetický rozdíl mezi hladinami je pak dán vztahem:

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

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

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



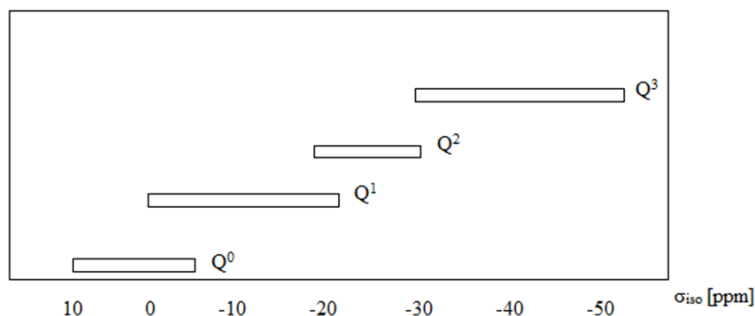
Obr. 14 Účinek magnetické indukce na atomové jádro
s $I = \frac{1}{2}$.

Rezonance je obvykle dosahováno změnou magnetické indukce B_0 při konstantní frekvenci ν [43].

Skutečná hodnota magnetické indukce B působící na jádro atomu je ve skutečnosti nižší, než vnější indukce B_0 . To je dáno stínícím účinkem elektronů obklopujících jádro daného atomu a sousedních atomů vyjádřeným stínící konstantou σ , která nabývá hodnot cca 10^{-4} až 10^{-2} . Vlivem tohoto stínícího účinku pak dochází k posunu rezonanční frekvence atomových jader. Posun signálů na frekvenční ose se vyjadřuje jako relativní veličina – tzv. chemický posun δ . Jádra v různých chemických sloučeninách tedy mají různé stínící konstanty a ve výsledku rezonují při různých frekvencích. Absolutní hodnoty rezonančních frekvencí jsou řádově v MHz, zatímco rozdíl (posun) rezonančních frekvencí způsobený stíněním je řádově v Hz [43,45].

Studována fosforečnanová skla byla měřena metodou ^{31}P MAS NMR, kde zkratka MAS znamená *magic angle spinning*. V případě této metody je jemně namletý vzorek umístěný v ampuli a otáčený vysokou rychlostí kolem své osy pod tzv. magickým úhlem $54,74^\circ$ vůči vnějšímu magnetickému pole [41,43]. Rotací o frekvenci řádově v desítkách kHz dochází k zprůměrování anizotropií různých efektů, především anizotropie chemického posunu, všechny dipolární interakce a anizotropie se rotací pod magickým úhlem tedy vyruší. Roztočením vzorku lze zúžit signály pevných vzorků, které se pak podobají úzkým a ostrým pásům roztokového NMR. Spektra statického NMR mají totiž u pevných vzorků nízké rozlišení a ve výsledku málo

specifický charakter [43]. Chemický posun jednotlivých strukturních jednotek fosforečnanových skel závisí na povaze kationtů přítomných ve struktuře skla a jeho intervaly jsou uvedeny na obr. 15.



Obr. 15 Chemický posun jednotlivých strukturních jednotek fosforečnanových skel [47].

2.4.3 Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Pomocí elektronové paramagnetické rezonance (EPR) lze studovat paramagnetické látky, tedy látky s minimálně jedním nepárovým elektronem, využití oproti NMR je tedy menší. Pomocí EPR lze tak studovat například chemii radikálů vznikající během chemických reakcí či radiací, anebo komplexy s přechodnými kovy. Studovaná látka může být v pevném, kapalném i v plynném stavu [42,43,45,48].

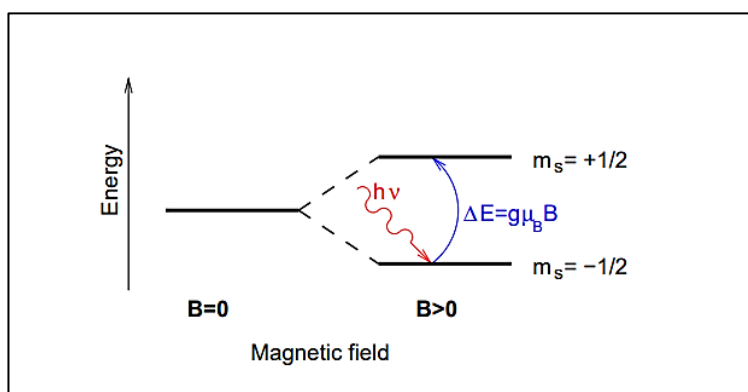
Každý elektron má svůj vnitřní moment hybnosti, spin \vec{s} , jehož velikost je dána spinovým kvantovým číslem $s = 1/2$. Orientace spinu je pak dána magnetickým spinovým kvantovým číslem $m_s = \pm 1/2$. Každá částice, která má spin, má i magnetický moment, elektron má tedy magnetický moment $\vec{\mu}_e$, který je vůči spinu opačně orientovaný. Pokud se elektron nenachází v magnetickém poli, je orientace jeho vektoru zcela náhodná a jednotlivé hladiny jsou energeticky degenerované. Působením magnetického pole ale dochází k rozštěpení původních hladin na hladiny nedegenerované, jejichž počet závisí na celkové hodnotě spinu, tedy $S = \sum s_i$. Počet nedegenerovaných energetických hladin je pak dán vztahem nabývá hodnot $2S + 1$. Energetický rozdíl mezi rozštěpenými hladinami je přímo úměrný magnetické indukci vnějšího magnetického

pole B [42,43,48]. Po následném působení elektromagnetického záření o frekvenci ν , dojde k rezonanční absorpci, kdy platí tzv. rezonanční podmínka:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0, \quad (4)$$

kde h je Planckova konstanta a g je g -faktor studované látky. G -faktor volného elektronu s rezonanční frekvencí přechodu mezi hladinami $m_s = -1/2$ a $m_s = +1/2$ má hodnotu $g_e = 2,00232$. Hodnota g od g_e se mírně liší, protože je ovlivněna lokálními magnetickými poli indukovanými ostatními atomy v měřeném vzorku. Ve výsledku je tedy hodnota g -faktoru dána polohou pásu v EPR spektru, poskytuje informace o elektronové struktuře a má podobný význam jako chemický posun v NMR. Symbol μ_B je Bohrov magneton odpovídající hodnotě $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$. K účinné absorpci záření dojde pouze při splnění rezonanční podmínky (obr. 16) [43,48].

Má-li studovaná látka i nenulový jaderný spin I a tedy i nenulový magnetický moment jádra μ , dochází k interakci tohoto magnetického momentu spolu s magnetickým momentem elektronu. Rezonanční linie se pak štěpí na takzvané multiplety. Jaderné spinové číslo může nabývat nejen poločíselných, ale i celočíselných hodnot, jádro se spinem I štěpí rezonanční linii na $2I + 1$ linií stejné intenzity. Tato interakce se jmenuje hyperjemná interakce a v EPR spektru se projevuje tzv. hyperjemným štěpením, jehož velikost je dána konstantou hyperjemného štěpení A [42,43,48].

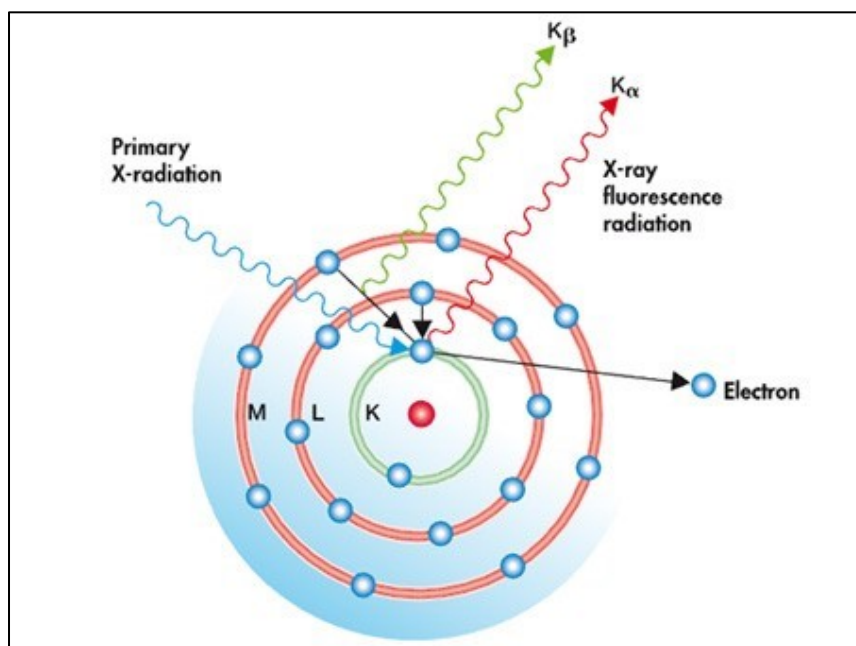


Obr. 16 Rozštěpení energetických hladin vlivem magnetického pole a následná absorpce záření.

2.4.4 Rentgenová fluorescence (XRF)

Rentgenová fluorescence se řadí mezi nedestruktivní analýzy atomové spektrometrie. Pomocí XRF lze stanovit prvkové složení studovaného materiálu, a to měřením emitovaného fluorescenčního rentgenového záření vyvolaného primárním rentgenovým paprskem. Vzhledem k tomu, že je takové záření pro každý prvek charakteristické, patří rentgenová fluorescence mezi nenahraditelné metody kvalitativní a kvantitativní analýzy materiálového složení [42,49].

V principu může být vzorek kapalný či pevný, z rentgenové lampy na něj působí rentgenové záření o dostatečné vlnové délce, která je vyšší než vazebná energie K nebo L slupek v atomu. To způsobí vyražení elektronu z některého z vnitřních orbitalů a následné zaplnění vzniklé vakance elektronem z energeticky vyšší hladiny. Elektron tedy klesne na energeticky nižší orbital, přičemž dochází k uvolnění fluorescenčního rentgenového záření (obr. 17), jehož energie se rovná rozdílu energií mezi dvěma kvantovými stavy elektronu [42,49].



Obr. 17 Princip rentgenové fluorescenční spektrometrie.

Energie pásů ve spektru pak odpovídá právě jednotlivým kvantovým přechodům daného prvku. Výška (intenzita) píku pak odpovídá koncentraci měřeného prvku. Docházet může pouze k dovoleným přeskokům, které jsou označeny podle slupek, ze které byl elektron vlivem

primárního záření vyražen. Nejčastěji dochází k přechodům ze slupek $L \rightarrow K$ (označený K_α), $M \rightarrow K$ (K_β), a $M \rightarrow L$ (L_α). Pomocí XRF je však obtížné detekovat lehké prvky, přičemž sodík je na hraně měřitelnosti. Z toho důvodu bývá většina měření prováděna ve vakuu, aby se omezilo zeslabení/brždění sekundárního záření. Těžší prvky jsou již detekovatelné i při nižších koncentracích [42,49].

XRF spektrometrie se používá při identifikaci slitin, stanovení stopových prvků ve vzorcích, zkoumání kovů, skel a keramiky či stavebních materiálů. Využívá se tedy v chemii a geochemii, forenzních vědách, v archeologii a při studiu uměleckých děl [49,50].

2.4.5 Termomechanická analýza (TMA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Termomechanická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie patří mezi metody termické analýzy, kde jsou sledovány příslušné vlastnosti systému jako dynamické funkce teploty.

Pomocí TMA se měří deformační změny materiálu zatíženého neoscilující silou v závislosti na teplotě. U TMA se používá několik měřících sond, které lze rozdělit podle jejich tvaru a použití. Mezi nejčastěji používané patří expanzní a penetrační sonda, dále se používají dilatometrické sondy (makroexpanzní), tahové anebo hemisférické. Při analýze skelných materiálů se nejčastěji sleduje teplota skelného přechodu T_g , koeficient teplotní roztažnosti α a také teplota měknutí T_d . TMA se dále používá pro fázové analýzy, pro určování teploty tavení studované látky, pro určení viskozity či změny viskoelastických vlastností, objemové relaxace nekystalických látek a mnoho dalších [42,51].

Diferenční skenovací kalorimetrie patří mezi často využívané metody termické analýzy a lze ji rozdělit na DSC s kompenzací příkonu (pravá DSC) a DSC s tepelným tokem (nepravá DSC). U obou metod je použit standartní (referenční) vzorek k porovnání s měřeným vzorkem. V případě DSC s kompenzací příkonu jsou oba vzorky postupně zahřívány stejnou rychlostí a to tak, aby byl mezi nimi zachován nulový teplotní rozdíl. Ten je zajištěn dodáním větší anebo menší energie do vzorku nebo do referenční látky podle toho, jestli ve vzorku dochází k exotermnímu anebo k endotermnímu ději. Měřenou veličinou je tedy elektrický příkon. V případě DSC s tepelným tokem se naopak měří rozdíl teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem, rozdíl teplot je pak zaznamenán jako tepelný tok od vzorku nebo do vzorku a je považován za úměrný rozdílu teplot.

Metodou DSC se nejčastěji sledují teploty skelného přechodu, teploty tání a krystalizace a tepelné kapacity [42,43,51].

2.4.6 Povrchová energie

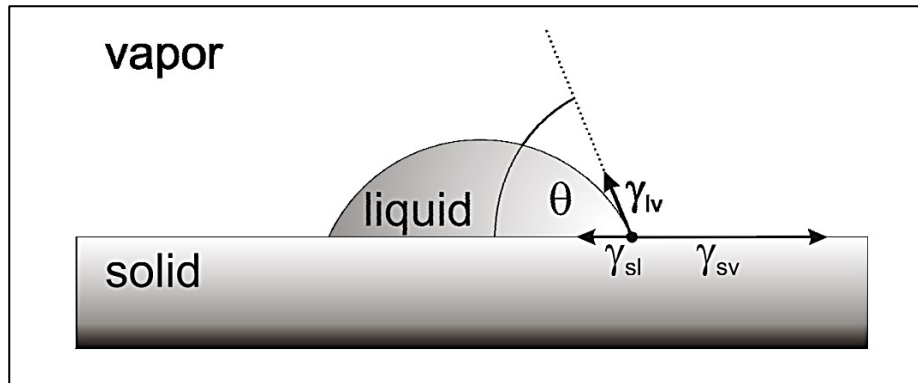
Povrchová energie pevných látek, resp. povrchové napětí u látek kapalných, patří mezi vlastnosti povrchové vrstvy daných materiálů. Molekuly na fázovém rozhraní mají na rozdíl od molekul v objemové fázi odlišnou energii a mají tedy i rozdílné vlastnosti a chování. Čím větší relativní zastoupení pak mají molekuly na fázovém rozhraní, tím větší je pak jejich vliv na celkové vlastnosti studovaného systému [52].

Oproti povrchovému napětí kapalin, které je poměrně dobře měřitelné, lze povrchovou energii pevných látek měřit pouze nepřímou. Povrchová energie pevných látek je definována jako povrchová práce (rovna Gibbsově energii) potřebná ke změně energie systému, resp. ke změně plochy povrchu A [43, 53]. Práce $dW (=dG)$ je pak úměrná počtu molekul převedených z objemu na povrch, tedy ploše nově vzniklého fázového rozhraní dA (rov. 5).

$$dW = \gamma \cdot dA \quad \rightarrow \quad \gamma = \frac{dW}{dA} \quad (5)$$

Konstanta úměrnosti γ se nazývá povrchová energie a jejími jednotkami je $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$. U kapalin se γ nazývá povrchové napětí a jednotkami jsou $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. Povrchové napětí je definováno jako síla působící kolmo ve směru povrchu na úsečku jednotkové délky. V případě kapalin a pevných látek se tedy jedná o jednu a tu samou veličinu, ale s různými názvy [43, 52].

Využívá se tedy skutečnosti, že pokud se v systému vyskytuje více fázových rozhraní, pak platí, že pro dosažení rovnováhy musí být součet energií všech fázových rozhraní minimální. Vzhledem ke skutečnosti, že plynné látky nemají pevné ohraničení a nemají tedy ani povrchové napětí, a u pevných látek jsou atomy nepohyblivé, může ke snížení energie systému dojít jen změnou povrchového napětí kapaliny. Podmínka rovnováhy (obr. 18) mezi jednotlivými fázemi s (solid – pevná fáze), v (vapor, resp. gas – plynná fáze) a l (liquid – kapalná fáze) je pak dána Youngovou rovnicí, rov. 6 [52, 53]. Tvar kapky na povrchu pevné látky je charakterizován úhlem smáčení (kontaktním úhlem) θ , který závisí na povrchových napětích mezifázových rozhraní.



Obr. 18 Vyjádření podmínky rovnováhy na rozhraní tří fází.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (6)$$

Pomocí kapaliny o známém povrchovém napětí a experimentálně stanoveného kontaktního úhlu smáčejší lze tedy kapky stanovit hodnotu povrchové energie pevné látky. U pevných látek povrchová energie odráží afinitu povrchu k jinému materiálu, tedy adhesivní vlastnosti povrchu. Čím je povrchová energie menší, tím hůře bývá povrch pevné látky smáčen, hodnota kontaktního úhlu je vyšší. V tomto případě má rozhraní pevná látka-vzduch energeticky nižší hodnotu, než rozhraní rozprostřené kapaliny-vzduch. Naopak pevné látky s vysokou povrchovou energií jsou smáčeny velice dobře [52].

Ke stanovení kontaktního úhlu se nejčastěji používá přímé goniometrické měření, kdy je přisedlá kapka pozorována CCD kamerou, pomocí které je odečten daný úhel smáčení a hodnota povrchové energie je následně určena softwarovým programem. K výpočtu povrchové energie pevných látek je možné použít hned několik semi-empirických modelů: Fowkesova teorie předpokládá, že povrchovou energii pevných látek lze rozdělit na několik jednotlivých složek jako na disperzní a polární komponentu, příspěvek vodíkových můstků a na indukční a acidobazickou komponentu. Na Fowkesovu teorii navazuje metoda OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble), která usuzuje, že celková povrchová energie je tvořena pouze disperzním a polárním příspěvkem, který je součtem všech komponent kromě disperzní složky z předchozí Fowkesovy teorie. Tato metoda je používaným modelem ke stanovení povrchové energie pevných látek, kde se používají dvě

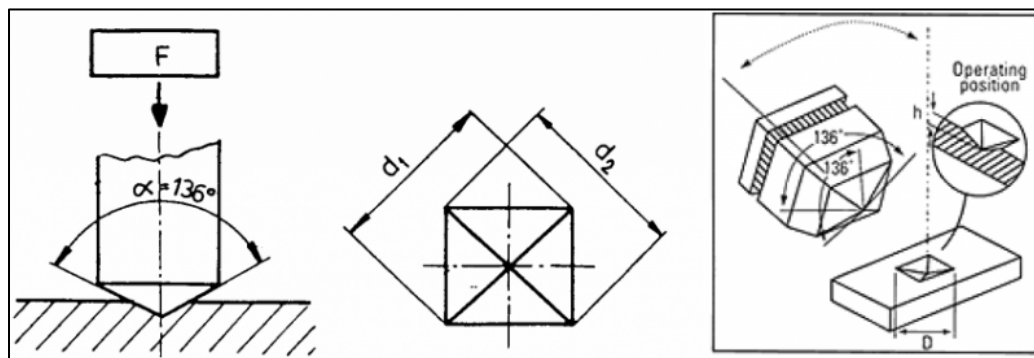
kapaliny o známém povrchovém napětí. Jako polární lze použít vodu, glycerol či formamid a jako nepolární/disperzní diiodmethan a α -bromnaftalen [54].

Všeobecně jsou skla považována za materiály s vyšší povrchovou energií [55]. U fosforečnanových skel je očekáván především polární charakter, který je připisován vazbám P-O-P [56]. Je nutné však podotknout, že povrchová energie je vlastností pouze povrchové vrstvy (cca 0,5 nm), tedy že v případě vysoké nehomogenity systému se více výsledných hodnot od jednoho vzorku může výrazně lišit [57].

2.4.7 Mikrotvrдость podle Vickerse

Tvrдость je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa nebo jako odpor materiálu proti lokální plastické deformaci způsobené zatěžovacím tělesem – indentorem. Mezi první metody, jak určit tvrдость materiálů, se řadí Mohsova stupnice, která je ale kvůli malé citlivosti (především u vyšších tvrđostí) v dnešním technologickém světě nedostatečná [58].

Vickersova metoda je vhodná nejen pro kovy, ale i pro tvrdé a křehké materiály jako je například sklo či keramika. Při této metodě je jako indentor použit pravidelný čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136° mezi protilehlými stěnami (obr. 19) [58,59].



Obr. 19 Diamantový indentor používaný pro měření Vickersovy tvrđosti.

V praxi se běžně používá Vickersovo číslo tvrđosti VHN, které je stanoveno jako poměr použité síly F a plochy vtisku indentoru, tedy plochy pláště jehlanu. Dosazením vzorce pro výpočet plochy pláště jehlanu do vztahu pro stanovení Vickersovy tvrđosti získáme tvar (rov. 7). Pro určení mikrotvrđosti následně stačí změřit úhlopříčku vzniklého čtvercového otisku a dosadit do vzorce.

$$VHN = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \rightarrow VHN = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

U Vickersova čísla tvrdosti se stále běžně používají starší jednotky síly kgf (kilogram-force), nicméně v současné době platná SI jednotka je N. V prvním případě je získaná tvrdost v jednotkách [kgf/mm²], které se ale v případě Vickersova čísla tvrdosti zapisují jako [HV]. V druhém případě se stanovovaná Vickersova tvrdost označuje H_v, se síla dosazuje v [N] a výsledná tvrdost se tak uvádí v MPa nebo GPa. Vzhledem k možnosti přepočtu jednotek, kdy 0,01 kgf/mm² = 0,0980665 MPa, jsou obě výsledná stanovení vzájemně porovnatelná. V případě měření Vickersovy tvrdosti je tedy více než nutné uvést přesný postup měření [42,59].

Podle [7] Vickersova tvrdost oxidových skel nabývá hodnot mezi 2 až 8 GPa, u nitridových skel dosahuje hodnot až 11 GPa. Pro porovnání tvrdost diamantu bývá až 100 GPa. Fosforečnanová, boritá a germanicitá skla bývají všeobecně měkkí než křemičitanová skla, chalkogenidová skla vykazují ještě nižší hodnoty.

3. Experimentální část

3.1 Syntéza skel

Chemikálie použité pro syntézu studovaných skel:

H_3PO_4 – čistota p.a., koncentrace 85%, $\rho = 1,685 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, PENTA

MoO_3 – čistota p.a., Sigma-Aldrich

CaCO_3 – čistota p.a., Sigma-Aldrich

3.1.1 Příprava skel

Byly připraveny celkem čtyři kompoziční řady fosforečnanových skel, jedna řada binárních skel s MoO_3 a tři řady ternárních vápenato-fosforečnanových s MoO_3 .

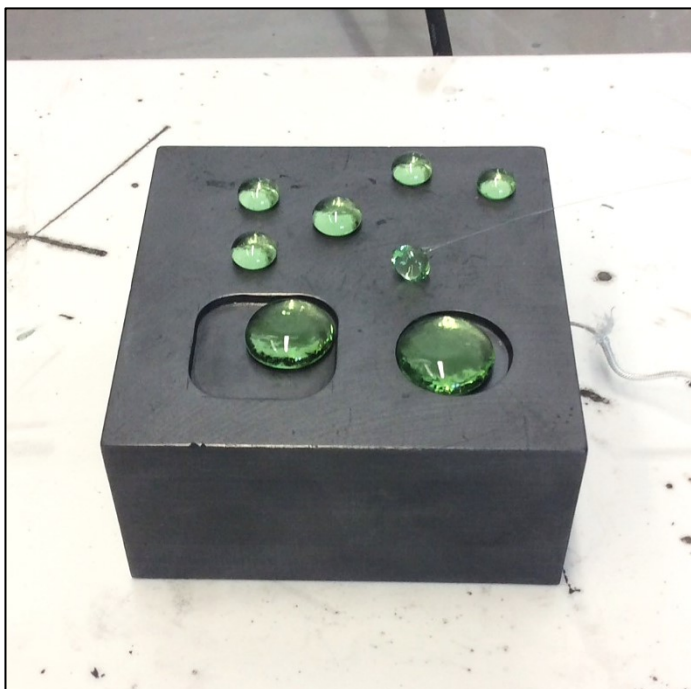
V sérii binárních skel byla připravena celkem čtyři skla s poměrem oxidů $\text{MoO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 1:2, 1:1, 1,33:1 a 2:1, tj. 33,3:66,7; 50:50; 57,14:42,86 a 66,7:33,3.

Následující tři série obsahovaly ternární skla o složení:

1. série: $x\text{MoO}_3-(50-0,875x)\text{CaO}-(50-0,125x)\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 1, 10, 20, 30, 40, 45, 50$, a 57,14,
2. série: $x\text{MoO}_3-(50-0,75x)\text{CaO}-(50-0,25x)\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60$, a 66,7,
3. série: $x\text{MoO}_3-(50-x)\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 5, 10, 20, 30, 40$ a 50.

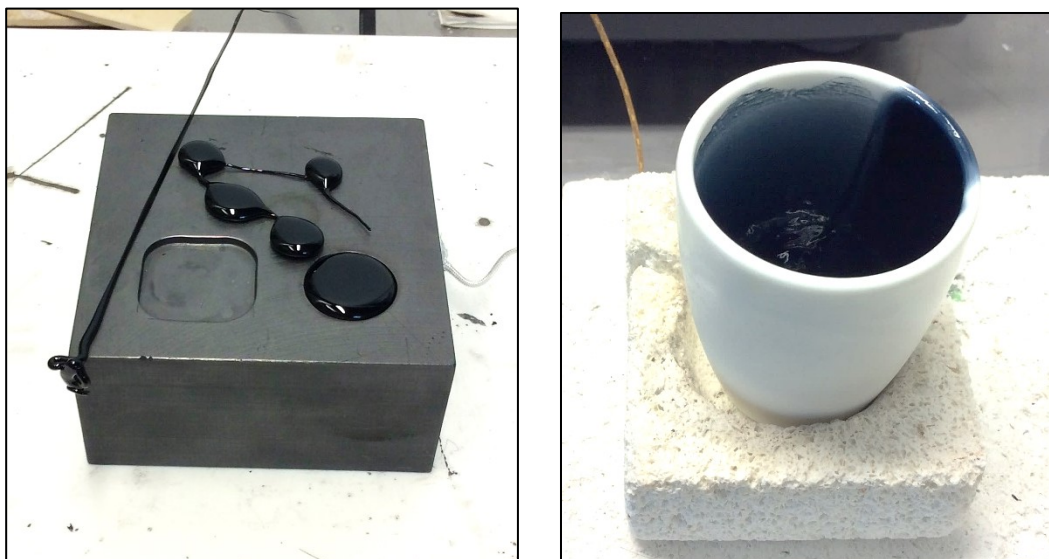
Všechna skla byla připravována v korundovém kelímku. Navážka výchozích látek byla napočítána tak, aby celková hmotnost skla byla 10 g. Zhomogenizovaná stechiometrická směs výchozích látek byla umístěna do kalcinační pece předehřáté přibližně na 200°C . Teplota pece byla pomalu zvyšována tak, aby nedošlo k vypěnění směsi z kelímku. Kalcinace byla ukončena přibližně na 800°C po 3-8 hodinách v závislosti na složení skla a kelímek byl přemístěn do syntézní pece předehřáté na teplotu měnící se podle složení skel v intervalu $1150-1200^\circ\text{C}$. Při této teplotě byla směs tavena přibližně 10-15 minut a následně vylita na grafitovou formu předehřátou na 350°C (obr. 20) a ponechána volně chladnout na laboratorní teplotu. Následně po vychladnutí

byla skla přehledně označena a uložena do exsikátoru z důvodu hygroskopických vlastností fosforečnanových skel.



Obr. 20 Sklo o složení $1\text{MoO}_3\text{-}49,125\text{CaO-}49,875\text{P}_2\text{O}_5$ na předeřtáté grafitové formě.

V závislosti na obsahu molybdenu byla skla zelená až velmi tmavě modrá, vápenato-fosforečnanové sklo bez molybdenu bylo čiré a bezbarvé. Skla s vyšším obsahem molybdenu ($x \geq 40$) při odlévání snadno vytvářela vlákna, viz obr. 21. Kalcinát pro přípravu binárního skla s formálním obsahem 66,7 mol. % P_2O_5 , který se pravděpodobně částečně rozkládal za uvolnění šedobílého dýmu již při teplotách okolo $500\text{ }^\circ\text{C}$, byl ponechán v kalcinační peci po dobu 24 hodin při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$ kvůli dokončení kalcinačního procesu. Našedlý kouř se objevil i u skla s 50 % P_2O_5 , ale až při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ během odlévání.



Obr. 21 Sklo o složení $57,14\text{MoO}_3 - 42,86\text{P}_2\text{O}_5$ na přehřáté grafitové formě a korundový kelímek po vylití skla o stejném složení.

3.2 Experimentální metody

3.2.1 Měrná hmotnost a molární objem

Ke stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu skel byla použita hydrostatická metoda, která je založena na Archimédově zákoně a spočívá ve dvojím vážení studovaného vzorku. K měření byl vždy vybrán objemově největší vzorek daného skla, aby byla chyba měření co nejmenší. Vzorek byl nejprve zvážen na vzduchu na čtyřmístných analytických vahách a byla odečtena jeho hmotnost m_1 . Následně byl vzorek skla zvážen v toluenu, který byl použit jako imersní kapalina ($\rho_{1(20\text{ }^\circ\text{C})} = 0,867\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Byla odečtena hmotnost m_2 a pomocí rovnice (8) vypočtena měrná hmotnost ρ_s každého skla:

$$\rho_s = \rho_1 \cdot m_1 / (m_1 - m_2) \quad (8)$$

Z výsledné měrné hmotnosti byl následně stanoven teoretický molární objem V_m pro každé sklo podle:

$$V_M = M_s / \rho_s , \quad (9)$$

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

$$M_s = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + x_3 \cdot M_3, \quad (10)$$

kde x představuje molární zlomek oxidu nebo sloučeniny a M_i je příslušná molární hmotnost.

3.2.2 Rentgenová difrakční analýza

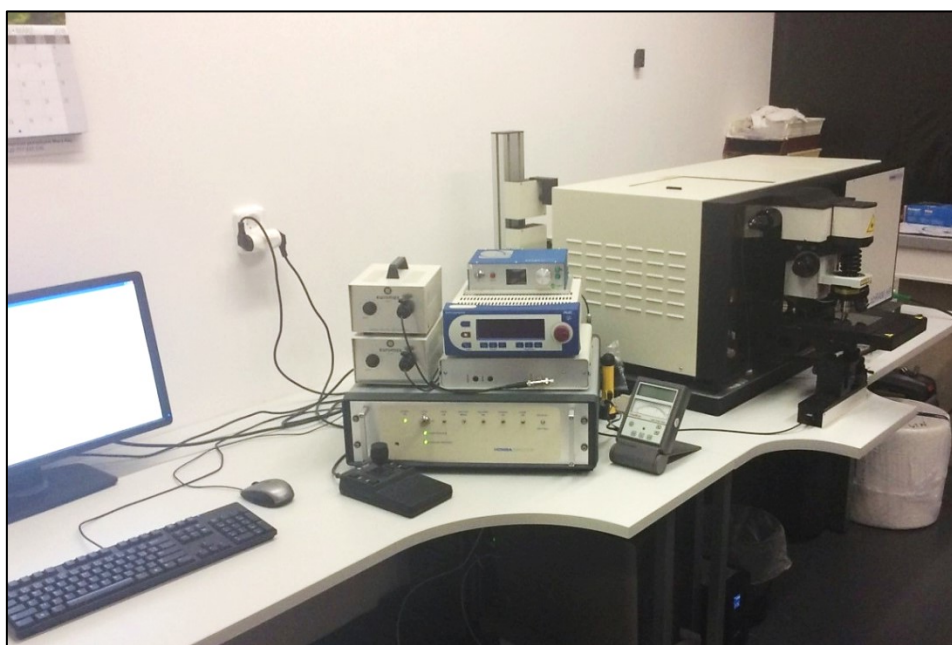
Amorfni charakter všech skel byl potvrzen rentgenovou difrakcí (XRD) na práškových vzorcích pomocí difraktometru D8 Advance (Bruker), záření Cu K(α), obr.22.



Obr. 22 -Difraktometr D8 Advance (Bruker).

3.2.3 Ramanova spektroskopie

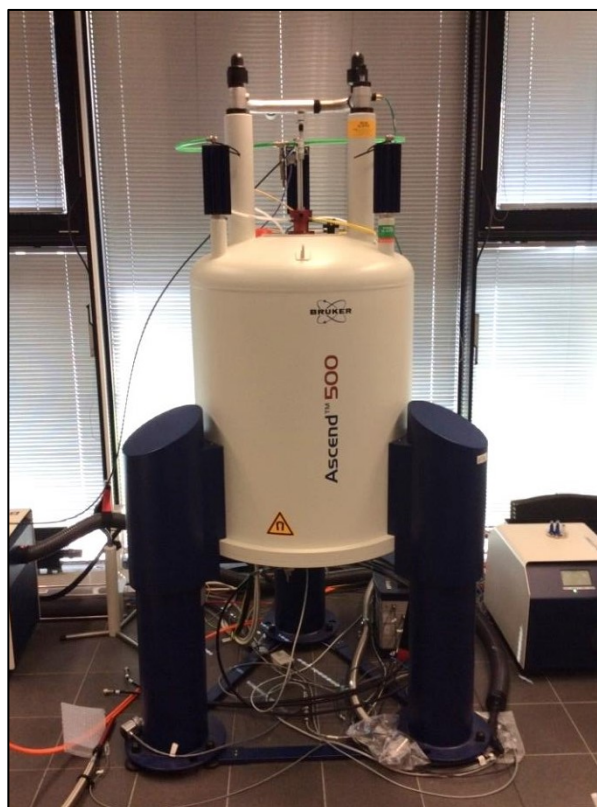
Ke studii připravených vzorků byl použit Ramanův spektrometr LabRAM HR (HORIBA Jobin-Yvon) s Nd:YAG laserem o vlnové délce 532 nm a výkonu 5mW (obr. 23). Spektra byla měřena při pokojové teplotě v rozsahu 100–1600 cm^{-1} a snímána 10-20 skeny s délkou expozice 1 sekunda. Byla použita difrakční mřížka se 600 vrypy na mm. Spektra s upravenou baselinou a redukovanými intenzitami podle Gamona a Shukera (odkaz) byla následně analyzována softwarem LabSpec 5 (Horiba Jobin-Yvon).



Obr. 23 Ramanův spektrometr LabRAM HR (HORIBA Jobin-Yvon).

3.2.4 Nukleární magnetická rezonance

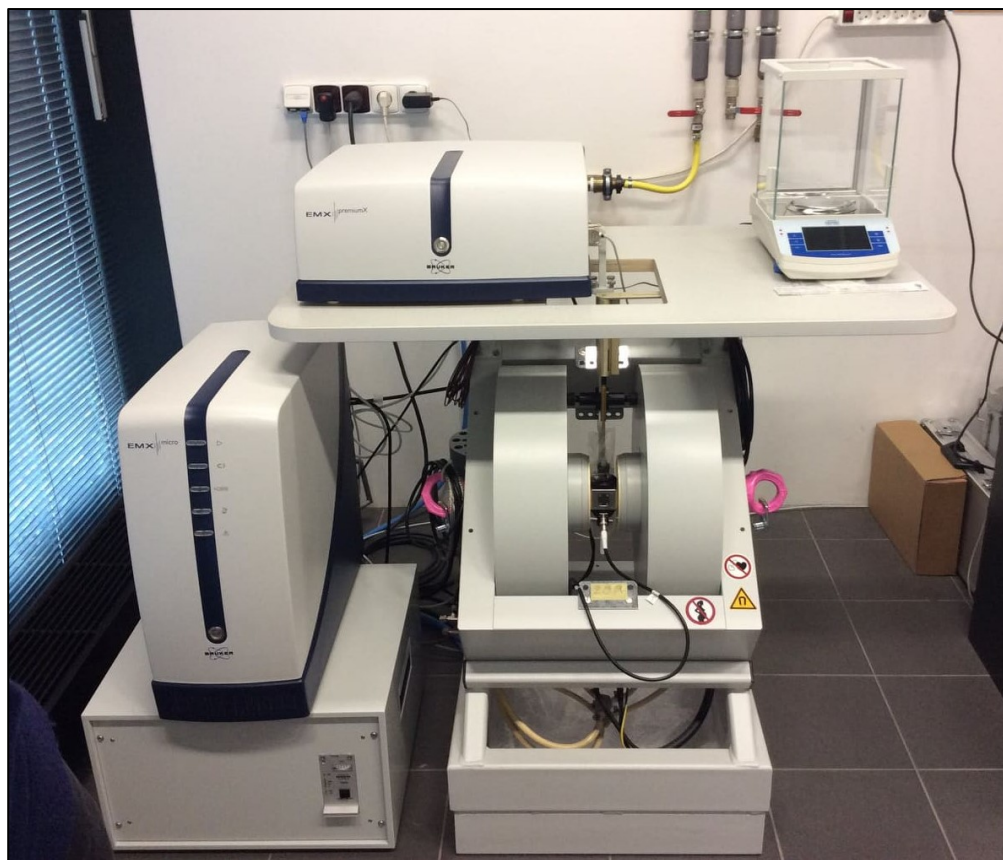
Studované vzorky skel byly v rámci ^{31}P MAS NMR spektroskopie měřeny při pokojové teplotě na spektrometru Ascend 500 (Bruker) s magnetem 11,74 T (obr. 24). Jemně namleté vzorky byly umístěny do zirkonové ampule (Ø 3,2 mm) a měřeny pod magickým úhlem $54,74^\circ$ s rotací vzorku o 15 kHz. Délka pulsu byla 2,4 μs , výkon 56 W a relaxační čas 60 s. Jako sekundární standart byl použit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\delta = 0,9$ ppm). Získaná spektra byla analyzována softwarem TopSpin 3.2 (Bruker).



Obr. 24 Přístroj Ascend™ 500 pro měření nukleární magnetické rezonance.

3.2.5 Elektronová paramagnetická rezonance

Elektronová paramagnetická rezonance byla měřena u všech vzorků obsahující MoO_3 . Analýza byla provedena na spektrometru CW-EPR EMXmicro (Bruker), obr. 25. K měření bylo použito mikrovlnné záření o frekvenci $\sim 9,83$ GHz (cca $\lambda = 3$ cm) a s intenzitou magnetického pole okolo 0,36 T. Hrubě nadrcené vzorky skel byly zváženy s přesností na setinu miligramu a umístěny do křemenné ampule. Vzorky byly analyzovány softwarem Xenon, spinová koncentrace byla vyjádřena jako spin/g.



Obr. 25 Přístroj CW-EPR EMXmicro pro měření elektronové paramagnetické rezonance.

3.2.6 Rentgenová fluorescence

Chemické složení připravených skel bylo stanoveno rentgenovou fluorescenční analýzou pomocí μ -XRF M4 Tornado (Bruker), obr. 26. Obsah kyslíku, který pomocí použitého XRF spektrometru nelze stanovit, byl dopočítán podle obsahu oxidů.



Obr. 26 Spektrometr μ -XRF M4 Tornado (Bruker) pro měření rentgenové fluorescence.

3.2.7 Termomechanická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

Termomechanická analýza připravených skel byla provedena na přístroji TMA Q400 (TA Instruments), obr. 27. Měření probíhalo v atmosféře dusíku o průtoku 20 ml/min, vzorky byly zahřívány rychlostí 10°C/min. U všech měření byla použita expanzní sonda s přítlačnou silou 0,050 N. Z dilatačních křivek byla pomocí programu Universal Analysis 2000 následně stanovena dilatometrická teplota skelného přechodu T_g a teplota měknutí T_d a také teplotní koeficient roztažnosti α .

Diferenční skenovací kalorimetrie byla měřena metodou StepScan DSC na přístroji DSC Diamond (Perkin-Elmer) s kompenzací příkonu, obr. 28. Jednotlivé teplotní intervaly rostly o 1°C s izotermickým ustálením 60 s, rychlost ohřevu byla 10 °C/min.



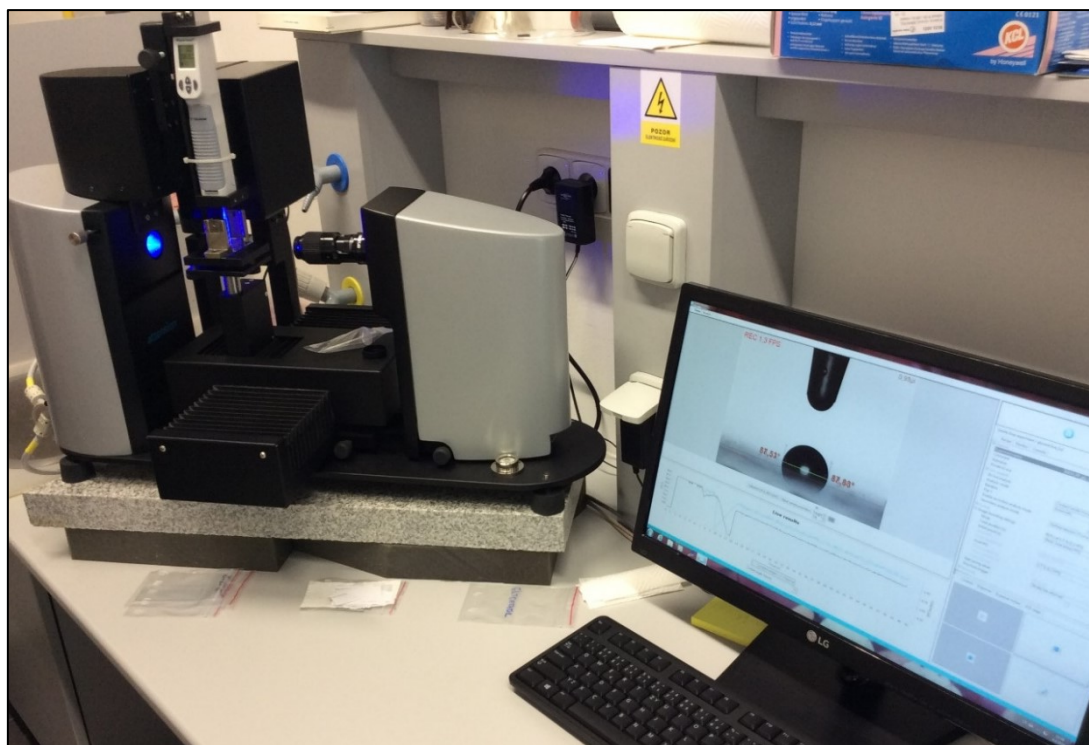
Obr. 27 Přístroj Q400 TMA pro měření termomechanické analýzy.



Obr. 28 Přístroj DCS Diamond pro měření kalorimetrické analýzy.

3.2.8 Povrchová energie

Povrchová energie byla měřena na optickém tenziometru Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko) metodou měření kontaktního úhlu přisedlé kapky, obr. 29. Jako testovací kapaliny o známém povrchovém napětí byly vybrány glycerol (polární) a diiodmethan (nepolární). Pro přesné dávkování 1 μl kapaliny byla použita automatická mikropipeta. Pro každý vzorek a každou kapalinu bylo provedeno jedno měření. Pro výpočet povrchové energie byly použity průměrné hodnoty z 10-15 kontaktních úhlů již v ustáleném stavu. Povrchová energie byla vypočtena metodou (OWRK) pomocí firemního softwaru OneAttension.

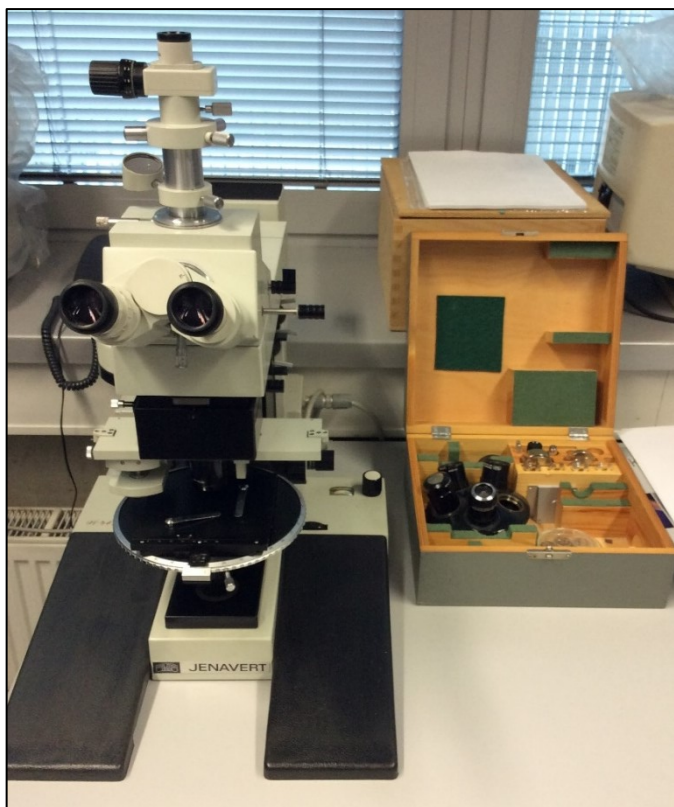


Obr. 29 Tenziometr Attension Theta pro měření povrchové energie.

3.2.9 Mikrotvrdost podle Vickerse

Mikrotvrdost podle Vickerse byla u všech studovaných vzorků měřena na mikrotvrdoměru Carl Zeiss JENA mhp 160, obr. 30. Pro výpočet mikrotvrdosti byl použit vzorec (rov. 11) a závaží o tíze 0,784532 N. Na každém vzorku byla provedena celkem tři měření a výsledek byl zprůměrován.

$$H_V = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (11)$$



Obr. 30 Optický mikroskop Carl Zeiss JENA mhp 160 s přídatným nástavcem pro měření mikrotvrdosti.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Chemický model – princip

Aby bylo možné stanovit reálné chemické složení studovaných skel, tedy nikoliv složení vyjádřené v oxidech, ale složení vyjádřené reálnými sloučeninami, je třeba nalézt kompoziční závislosti těchto sloučenin pro jednotlivé studované řady, tj. navrhnout chemický model.

Této problematice nebyla dosud v literatuře věnována příliš velká pozornost. Základní práce v této oblasti studia fosforečnanových skel představují výsledky skupiny prof. Lišky [60], které jsou založeny na termodynamickém modelování chemického složení skel. Tento model byl původně navržen Shachmatkinem a Vediščevou pro křemičitanová skla [61-64] a je založen na hledání vhodných a pro daný sklotvorný systém skutečných chemických sloučenin a jejich koncentrací. Součet termodynamických parametrů těchto sloučenin musí odpovídat termodynamice jejich rovnovážné taveniny při teplotě skelného přechodu. Problémem kromě značného času potřebného k výpočtu modelu je, že v některých případech nejsou k dispozici všechna potřebná termodynamická data pro jednotlivé sloučeniny a že model není schopen popsat systémy, jejichž syntéza prochází redoxními změnami. I přes tyto dílčí problémy ukazují již publikované termodynamické modely řady sklotvorných fosforečnanových systémů skutečnou složitost těchto skel [65-69] a přispívají k možnosti vytvořit si základní představu o jejich chemii.

Navrhovaný chemický model je možnou alternativou termodynamického modelování. Na rozdíl od termodynamického modelování nemá chemický model problém s případnými redoxními reakcemi při syntéze sklotvorných tavenin. Pracuje totiž pouze s chemickým složením výsledného skla, zatímco termodynamické modelování pracuje s chemickými rovnováhami jednotlivých reakcí vedoucích k výslednému sklu. V každém případě cílem obou přístupů je nalézt s přijatelnou pravděpodobností skutečnou chemii fosforečnanových skel a s tím spojenou možnost realističtější analýzy některých jejich vlastností ve vztahu k chemickému složení.

Pro stanovení chemického modelu studovaných binárních i ternárních skel, je nejdříve potřeba vysvětlit několik pravidel, které je při vytváření chemického modelu potřeba zohlednit. Za prvé je potřeba vzít v úvahu, že existují celkem dva typy kationtu, které se mohou podílet na tvorbě chemických sloučenin. Do první skupiny patří kationty nepřechodných kovů a také kationty

těch přechodných kovů, které s kyslíkem nevytváří komplexní kationty, například měď. Z důvodu snadnějšího zpracování vstupních dat a také nižší komplexnosti daného kationtu tvoří tyto prvky méně složitou skupinu kationtů. Druhou skupinu kationtů představují ionty přechodných kovů, které vytváří komplexní kationty s kyslíkem a během syntézy skla u nich může dojít k redukci. Skupina těchto přechodných kovů k sobě váže atomy kyslíku a vytváří tak komplexní kationty s různými náboji, čímž se zvyšuje variabilita sklotvorných sloučenin vytvořených během reakcí v tavenině. Typickým zástupcem je právě molybden, který vytváří komplexní kationty molybdenyly (s šestimocným Mo^{VI} a také s pětimocným Mo^{V} ; MoO_4^+ , MoO_5^+ , MoO_2^{2+} a MoO_2^+).

V prvním kroku při vytváření chemického modelu je nejdůležitější provést kvantitativní analýzu prvků, pro kterou bývá nejvhodnější metoda XRF. Lze tak zjistit atomární koncentrace všech prvků kromě kyslíku. Vzhledem k tomu, že skla s molybdenem jsou barevná, což znamená, že část molybdenu se zredukovala z Mo^{VI} na Mo^{V} , je potřeba dále určit také míru redukce molybdenu. Molybden Mo^{V} má orbitální konfiguraci d^1 a pomocí EPR spektroskopie lze tedy určit množství zredukovaného molybdenu. Celkové množství molybdenu, stanovené z XRF, pak lze kvantitativně rozdělit podle odpovídajících oxidačních stavů. V tuto chvíli je již možné stanovit atomovou koncentraci kyslíku ve skle, protože na 1 atom Ca připadá 1 atom kyslíku (CaO), na atom P připadá 2,5 atomu kyslíku (P_2O_5), na atom Mo^{VI} připadají 3 atomy kyslíku (MoO_3) a na Mo^{V} 2,5 atomů kyslíku (Mo_2O_5). Oxid molybdeničný Mo_2O_5 totiž odpovídá redukci MoO_3 a je ekvivalentním vyjádřením ztráty kyslíku při redukci Mo^{VI} vyjádřené reakcí $2\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. V dalším kroku je dále třeba rozdělit celkový obsah fosforu na jednotlivé fosforečnanové anionty (meta-, di- a ortofosforečnany) na základě výsledků z ^{31}P MAS NMR spektroskopie. Tím je také následně možné určit množství kyslíku připadající na aniontovou část skel a zároveň i celkový negativní náboj, který musí být kompenzován nábojem kationtů. Zbývající kyslík musí být tedy vázán v molybdenylech a to i v případě ternárních skel s vápníkem, vzhledem k tomu, že Ca nevytváří komplexní kationty.

V tuto chvíli je známé množství zredukovaného a neredukovaného molybdenu, také množství kyslíku připadající na aniontovou a tedy i kationtovou složku skel, dále je také známý celkový negativní náboj aniontové části skel, která musí být kompenzována náboji všech molybdenylů a vápníku. Po odečtení negativního náboje kompenzovaného vápenatým iontem, je pak poměrně snadné molybden a kyslík rozdělit na jednotlivé molybdenyly a stanovit jejich molární koncentraci s použitím Řešitele (Excel).

Všechny tyto informace o kationtech i aniontech umožňují vypočítat opět pomocí Řešitele (Excel) molární koncentrace skutečných chemických sloučenin, které tvoří jednotlivá skla – v tuto chvíli je již tedy vytvořen chemický model. Je samozřejmé, že takovéto výpočty nelze provádět plně automaticky bez zásahu člověka, a to z důvodu, že může nastat situace, kdy pro jedno sklo existuje více numericky přijatelných řešení. Proto je vhodné navrhnout chemický model pro celou kompoziční řadu. Pak je poměrně snadné eliminovat dílčí nereálné výsledky, které pro danou řadu skel buď nejsou možné, anebo neodpovídá stechiometrie možných vzniklých sloučenin, kompenzace pozitivního a negativního náboje či nulová bilance jednotlivých komponent (formálně kationtů a aniontů). Otázka, jaké chemické sloučeniny mohou vytvářet sklo, je řešena pomocí známé chemie fosforu a byla potvrzena známými informacemi o sloučeninách, které krystalizují z podchlazené taveniny fosforečnanových skel.

Ve chvíli, kdy je chemický model stanoven, a jsou tedy známé i molární koncentrace sloučenin vytvářející výsledné sklo, lze spočítat skutečné molekulové hmotnosti studovaných skel a určit i jejich skutečný molární objem.

Je vhodné si dále uvědomit, že chemický model vystihuje rovnovážné složení jednotlivých sklotvorných tavenin a tedy i skel, což bývá často opomíjeno. Příprava fosforečnanových skel je obvykle založena na ochlazení rovnovážné taveniny, tedy směsi chemických sloučenin vzniklých při kalcinaci a následném tavení směsi výchozích chemických sloučenin. Zjednodušeně lze chemické rovnováhy popsat rovnicemi (rov. 12, 13), kde (formální) anion O^{2-} představuje reakční vodu. Při teplotě ~ 230 °C ortofosforečnany dimerizují na difosforečnany (rov. 12) a ty se zvyšující teplotou postupně polymerizují za vzniku metafosforečnanů (rov. 13):



Z těchto rovnováh, vyjádřených zjednodušeným zápisem $2Q^0 \leftrightarrow Q^1-Q^1 \leftrightarrow 2Q^2$ vyplývá, že ve sklech připravených při nižších teplotách tavení budou skla obsahovat vedle difosforečnanů také ortofosforečnany a s rostoucí teplotou začnou převládat metafosforečnany na úkor difosforečnanů a koncentrace ortofosforečnanů klesá k hranici detekovatelnosti. Pokud formální obsah P_2O_5 odpovídá metafosforečnanu, pak ve výsledné rovnovážné tavenině, a tedy i ve skle, budou výrazně převažovat strukturní jednotky Q^2 doprovázeny nízkou koncentrací strukturních

jednotek Q^1 . To potvrzují výsledky ^{31}P MAS NMR. Jednotky Q^0 jsou detekovány nejvýše ve stopách. Pokud obsah fosforu klesne do oblasti složení mezi meta- a difosforečnany, potom koncentrace strukturních jednotek Q^2 klesá a ve skle se začne objevovat významná koncentrace strukturních jednotek Q^1 a s tím spojená nezanedbatelná koncentrace jednotek Q^0 . Tyto změny ve složení skel budou tím větší, čím nižší bude obsah fosforu, tedy čím bližší bude chemické složení k difosforečnanům. Uvedené děje v aniontové síti jsou vedle koncentrace fosforu do jisté míry ovlivněny i kationtovou částí skel. Zvláště jsou-li kationty přechodné kovy, zejména ty, které vytváří komplexní oxokationty v různých oxidačních stavech přechodného kovu, jako například molybdenyly, tedy oxokationty molybdenu. Podstata chemického modelu je uvedena v práci [70].

V práci budou dále diskutovány výsledky studia formálně binárních skel systému $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ na jejich základě byla formulována chemická složení formálně ternárních řad skel systému $\text{CaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Výsledky jejich studia tvoří druhou část této kapitoly.

K výsledkům prezentovaným graficky je třeba zdůraznit, že spojnice experimentálních bodů jsou uvedeny pouze pro vedení očí. Složení skel v textu označené jako formální odpovídá navažovanému množství oxidů, aktuální složení, zjištěné na základě XRF, je označováno jako reálné.

4.2 Binární fosforečnanová skla s molybdenem

4.2.1 Charakteristika skel

Podle postupu uvedeném v kapitole 3.1.1 byla připravena řada binárních skel o složení s poměrem oxidů $\text{MoO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 1:2, 1:1, 1,33:1 a 2:1, tj. 33,3:66,7; 50:50; 57,14:42,86 a 66,7:33,3, tab. 1. Formální složení skel lze vyjádřit i ve vzájemném poměru prvků Mo:P 1:4, 1:2, 1:1,5 a 1:1. Skla byla připravena primárně za účelem zjistit, jestli se v daném poměru oxidů podaří syntetizovat stabilní skla a následně by bylo tedy možné připravit ternární řadu skel spolu s oxidem vápenatým CaO, kde by dané binární sklo bylo koncovým sklem. Poměr oxidů MoO_3 a P_2O_5 byl zvolen vzhledem k výsledné sloučenině, která by se měla teoreticky během syntézy vytvořit, tab.1. Cílem bylo připravit skla tvořená sloučeninami, ve kterých se molybden nachází ve formě kationtu jako molybdenyl MoO^{4+} nebo MoO_2^{2+} . Jako první byla připravena skla

s poměrem oxidů $\text{MoO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ 1:1 a 1,33:1 a byla sledována jak míra redukce molybdenu, tedy ochota molybdenu vytvořit molybdenyl s Mo^{V} , tak i schopnost difosforečnanu vytvořit stabilní sklo v kombinaci s přechodným kovem. Po utavení obou skel bylo pomocí XRF a EPR analýzy zjištěno, že molybden se ani u jednoho skla výrazně neredukuje. U skla s poměrem oxidů 1,33:1 NMR spektroskopie prokázala převládající obsah metafosforečnanů, proto jako další byla připravena skla s poměrem oxidů 1:2 a 2:1, kde se již výrazná redukce molybdenu nepředpokládala a kde v případě druhého zmíněného skla (2:1) byly teoreticky vytvořeny vhodnější podmínky pro tvorbu difosforečnanů. U všech skel byla sledována tendence molybdenu vytvořit molybdenyl $(\text{MoO})^{4+}$ anebo $(\text{MoO}_2)^{2+}$.

Tab. 1 Složení binárních skel $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a výsledné teoretické sloučeniny.

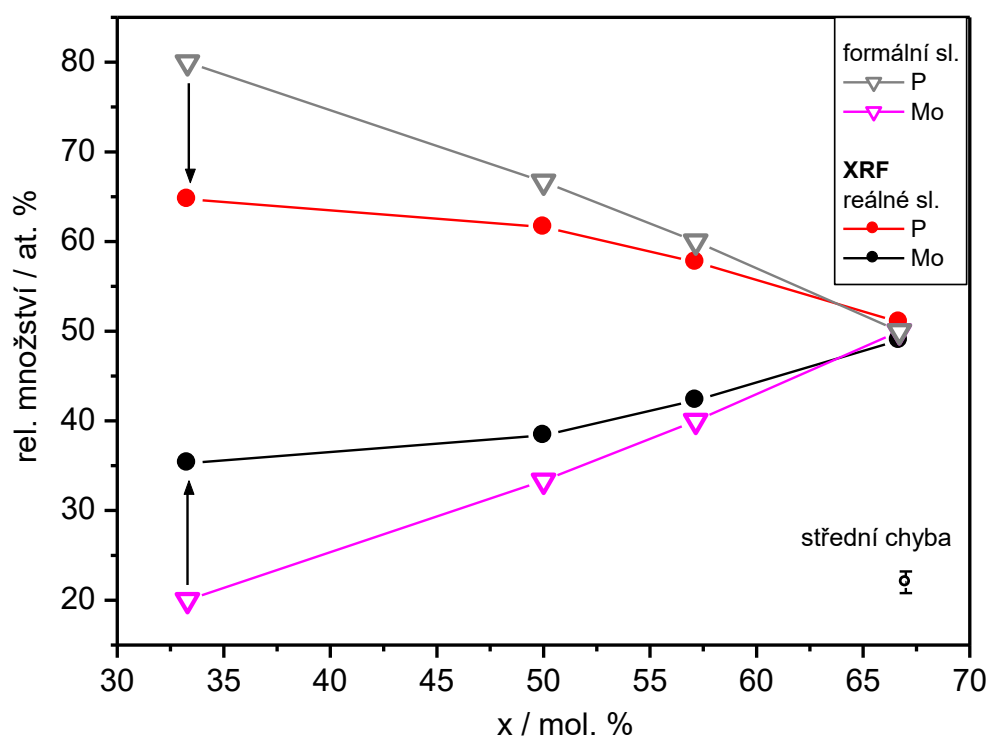
Poměr oxidů $\text{MoO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$	Poměr oxidů $\text{MoO}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ (mol. %)	Teoretická výsledná sloučenina
1:2	33,3:66,7	$\text{MoO}(\text{PO}_3)_4$ – metafosforečnan molybdenylu s Mo^{VI}
1:1	50:50	$(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ – metafosforečnan molybdenylu s Mo^{VI}
1,33:1	57,14:42,86	$(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ – difosforečnan molybdenylu s Mo^{V}
2:1	66,7:33,3	$(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ – difosforečnan molybdenylu s Mo^{VI}

Vzhledem ke skutečnosti, že všechna připravená skla byla tmavě modrá, se musela alespoň nepatrná část molybdenu během syntézy redukovat na Mo^{V} s elektronovou konfigurací d^1 . Je tedy více než zřejmé, že se reálné složení připravených skel muselo od formálního složení odchýlit, a proto je analýza celkového složení skel provedena jako první.

Je potřeba dále zmínit, že pokud je obsah molybdenu níže vyjádřen jako MoO_3 , jedná se pouze o formální vyjádření odpovídající běžně používaným formálním vzorcům pro vyjádření složení skel a neznamena to, že je MoO_3 ve sklech skutečně obsažen.

4.2.2 Rentgenová fluorescence

Rentgenovou fluorescencí bylo stanoveno relativní zastoupení molybdenu a fosforu v připravených sklech. Bylo zjištěno, že u všech připravených vzorků se reálné složení výrazně liší od formálního v závislosti na původním formálním poměru obou oxidů. Čím vyšší byl původně obsah P_2O_5 oproti množství MoO_3 , tím více se během syntézy posunulo skutečné složení daného skla, obr. 31. Navýšení obsahu molybdenu během tavení je samozřejmě nereálné, je způsobeno dopočtením molybdenu na 100 % vůči ubývajícímu fosforu.



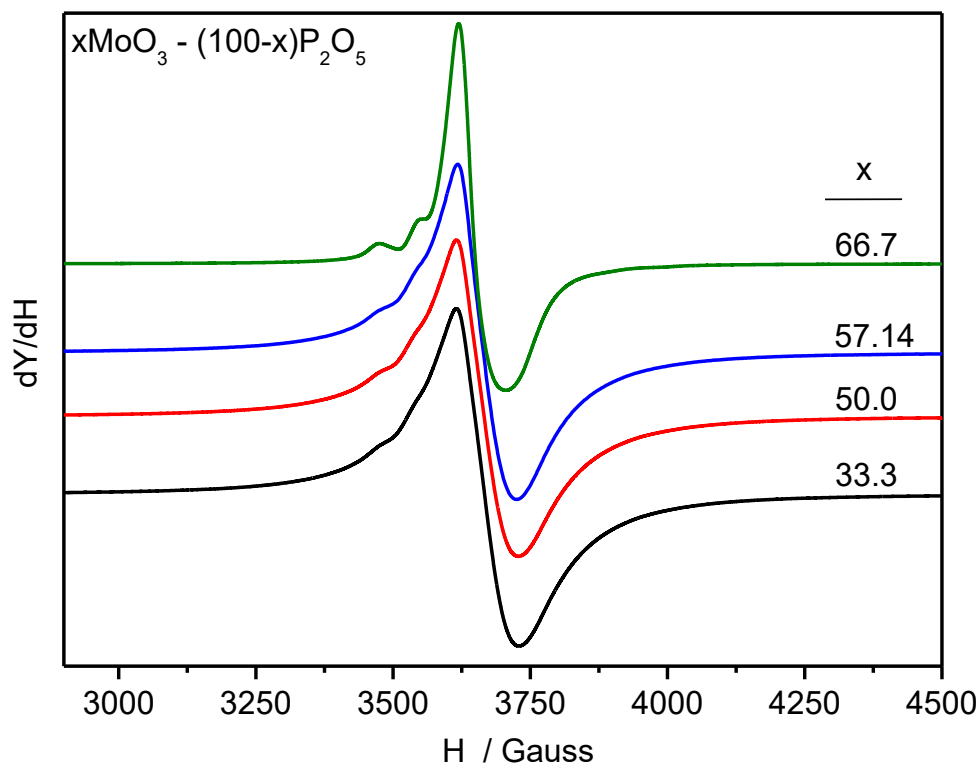
Obr. 31 Relativní zastoupení molybdenu a fosforu před (formální složení) a po syntéze (reálné složení).

Změny ve složení skel korespondují se skutečností, že během syntézy především u skla s $x = 33,3$ unikal šedobílý kouř, viz kap. 3.1.1. Právě u tohoto skla je patrné největší odchýlení reálného složení od formální navážky. Ztráta nadbytku fosforu v podobě plynného P_2O_5 je možná proto, že P_2O_5 sublimuje při $359\text{ }^\circ\text{C}$. Dalším důvodem je možné uvolnění P_2O_5 a vody při tepelném rozkladu kyseliny metafosforečné, která v případě vysoké nadstechiometrie fosforu vůči kationtu kovu v reakční směsi přebývá a nemá tak s čím zreagovat.

4.2.3 Elektronová paramagnetická rezonance

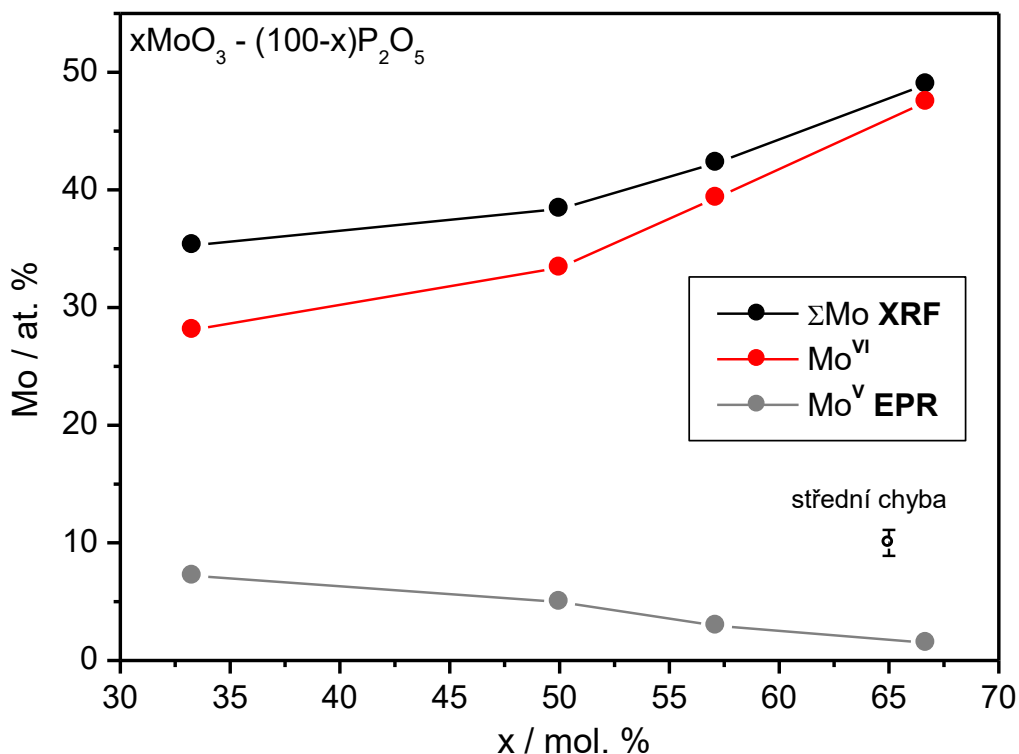
Zabarvení skel do tmavě modré naznačuje, že část molybdenu se během syntézy zredukovala na Mo^{V} s elektronovou konfigurací d^1 , který je tak vhodný pro měření elektronové paramagnetické rezonance (EPR). Kromě získání kvantitativní informace o rozsahu redukce je pomocí EPR možné stanovit i koordinační polyedr molybdenu.

EPR spektra studovaných skel jsou na obr. 32. Spektra jsou si v hlavních rysech podobná a je patrné, že u skla s nejvyšším obsahem MoO_3 ($x = 66,7$) se ve spektru objevuje dobře rozlišitelné hyperjemné štěpení. Je tedy možno usoudit, že zde dochází k nejnižší míře redukce, resp. obsah Mo^{V} je zde nejnižší. Naopak se snižujícím se obsahem MoO_3 se spektra rozšiřují, což ukazuje na vyšší míru redukce molybdenu. S přibývajícím obsahem zredukováného molybdenu dochází ke vzájemné spin-spinové interakci Mo^{V} a k vymizení jemnějších charakteristik spektra.



Obr. 32 EPR spektra skel systému $x\text{MoO}_3 - (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

Pro kvantitativní stanovení redukce molybdeny byla spektra dvakrát integrována a byla vypočítána koncentrace spinů, která odpovídá množství Mo^{V} vztaženého na gram vzorku. Jak bylo uvedeno, z XRF byl zjištěn celkový obsah molybdeny ve vzorcích. S výsledky z EPR bylo tedy možné zjistit poměr zredukovaného a neredukovaného molybdeny ve všech sklech, viz obr. 33.



Obr. 33 Relativní koncentrace molybdeny a jeho rozdělení na Mo^{VI} a Mo^{V} .

Výsledky z EPR tak potvrzují výsledky z XRF, že k nejnvýraznější odchylce od formálního složení a i k nejvyšší míře redukce dochází právě u skla s $x = 33,3$, tedy u skla s nejnižším obsahem molybdeny. Spin-spinová interakce prakticky znemožňuje detailní analýzu spekter, nicméně i tak bylo možno získat potřebné informace o tvaru koordinačního polyedru molybdeny.

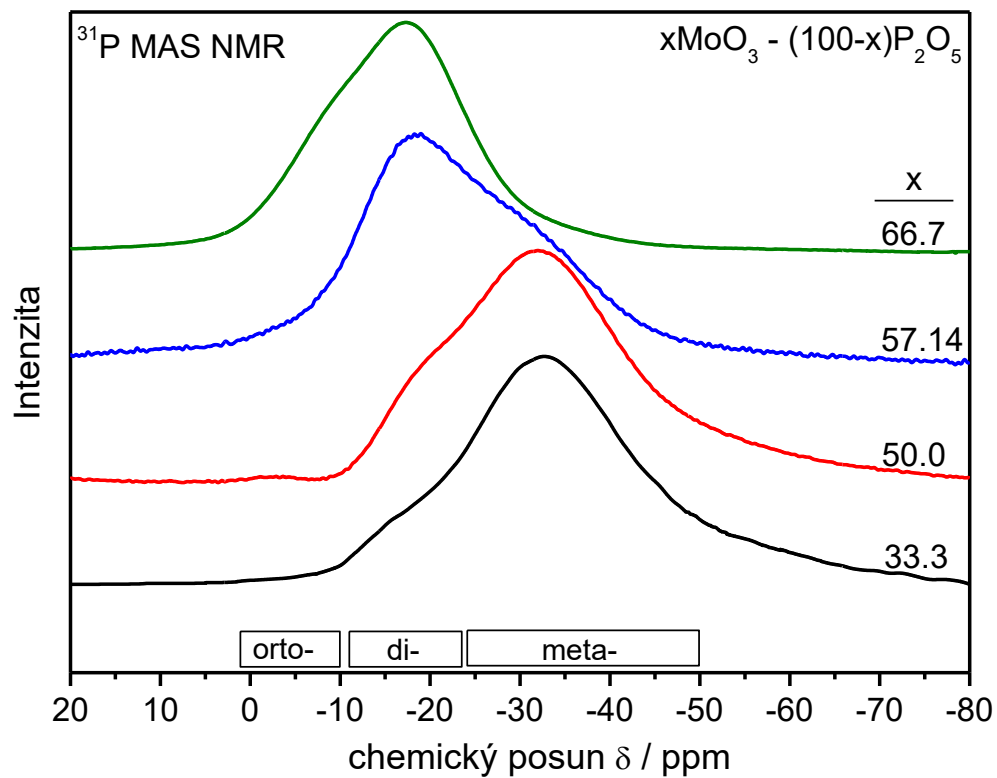
Molybden má izotopy ^{94}Mo a ^{96}Mo , které mají přirozené zastoupení ze 74,5 %, a nemají jaderný spin. Z 25,5 % je molybden tvořen izotopy ^{95}Mo a ^{97}Mo s jaderným spinem 5/2, které způsobují hyperjemné štěpení spekter a celkový tvar EPR spekter je ve výsledku součtem spekter těchto izotopů. Z tvaru spekter je zřejmé, že koordinační polyedr molybdeny má s vysokou pravděpodobností axiální symetrii. To je v souladu se skutečností, že molybden vytváří molybdenyly s kyslíky v ose z $(\text{O} = \text{M} = \text{O})^{(n-4)+}$ anebo $(\text{M} = \text{O})^{(n-2)+}$, kde $n = 6$ nebo 5. V druhém

případě, tedy pro $n = 5$, se jedná o molybdenyly s Mo^{V} , které jsou aktivní v EPR. Oba molybdenyly mají v rovině xy čtyři koordinační vazby na nemůstkové kyslíky fosforečnanových aniontů. První uvedený molybdenyl tedy vytváří tetragonální bipyramidu (D_{4h} symetrie) a druhý molybdenyl vytváří tetragonální pyramidu (C_{4v} symetrie). Je potřeba podotknout, že redukce molybdenu nemění geometrii a vazebné možnosti samotného komplexního kationtu, protože nepárový elektron u Mo^{V} je ne vazebný a plně lokalizován na molybdenu. Struktura analogických diamagnetických molybdenylů bude tedy s velkou pravděpodobností stejná.

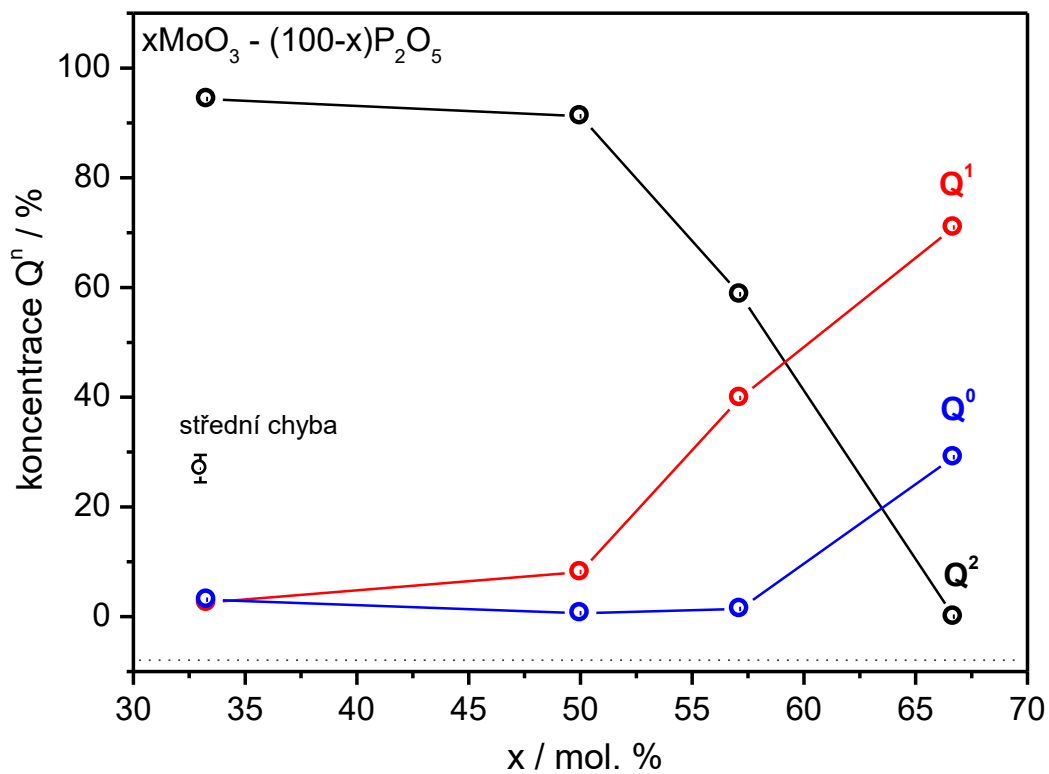
4.2.4 ^{31}P MAS NMR spektroskopie

Struktura připravených skel byla dále studována ^{31}P MAS NMR spektroskopii, pomocí které lze kvalitativně a kvantitativně stanovit obsah meta-, di- a ortofosforečnanů. Ze spekter na obr. 34 je patrné, že s přibývajícím obsahem MoO_3 , a tedy s klesajícím obsahem fosforu, se spektra posouvají do oblasti nižších magnetických polí. Struktura studovaných binárních skel s přibývajícím množstvím MoO_3 částečně přechází z metafosforečnanové struktury (~ -33 ppm) na difosforečnanovou (~ -18 ppm), přičemž ve spektru skla s formálním obsahem 66,7 mol. % MoO_3 je možno nalézt i pás charakteristický pro ortofosforečnany (~ -7 ppm). Posunutí celé rezonanční oblasti k vyšším magnetickým polím je způsobeno stíněním elektronovým oblakem molybdenu.

Kvantitativní analýza jednotlivých strukturních jednotek byla provedena počítačovou simulací, pomocí které byla všechna spektra rozložena na jednotlivé pásy, jejichž plocha odpovídá zastoupení daných fosforečnanových strukturních jednotek ve struktuře skla. Z výsledků je patrné, obr. 35, že aniontová část skel s nejvyšším obsahem P_2O_5 je prakticky tvořena pouze metafosforečnany. S klesajícím obsahem P_2O_5 narůstá obsah difosforečnanových strukturních jednotek a u skla s nejnižším obsahem P_2O_5 je struktura tvořena již převážně difosforečnany a začínají se zde objevovat i ortofosforečnany. Zároveň je důležité poznamenat, že u žádného ze spekter nebyla patrná rezonance charakteristická pro Q^3 strukturní jednotky (ultrafosforečnany ~ -50 ppm), jejichž přítomnost bývá přepokládána u skel s vysokým podílem P_2O_5 [47,71].



Obr. 34 ³¹P MAS NMR spektra skel systému $x\text{MoO}_3 - (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

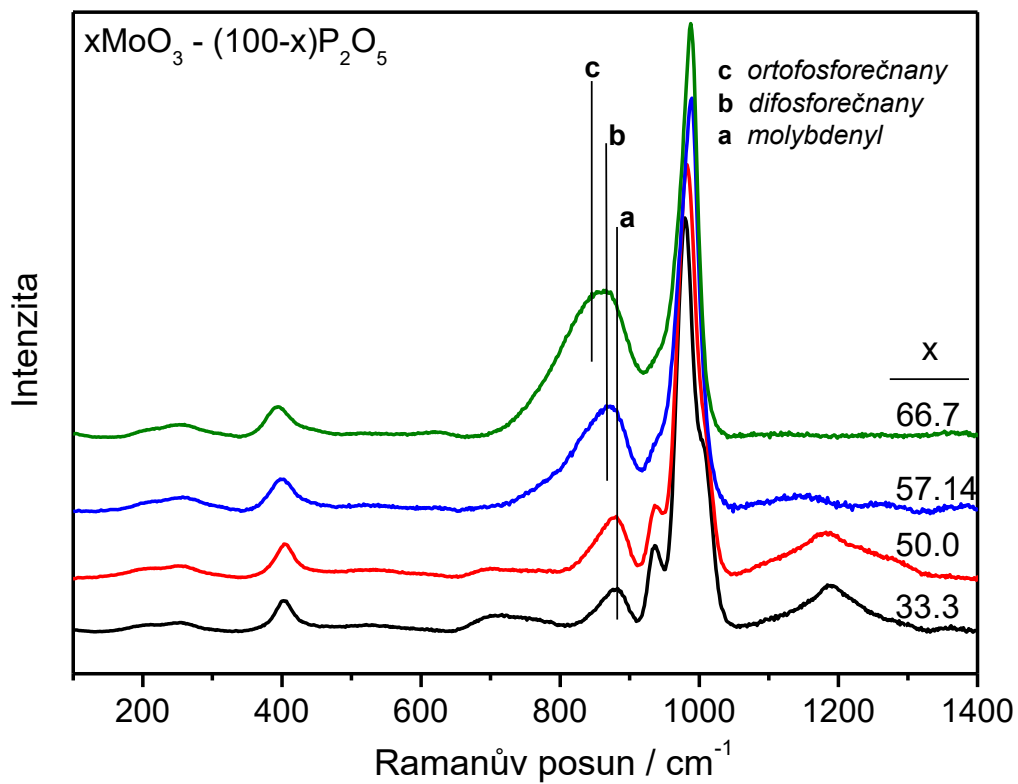


Obr. 35 Zastoupení Q^n strukturních jednotek v závislosti na formálním složení skla.

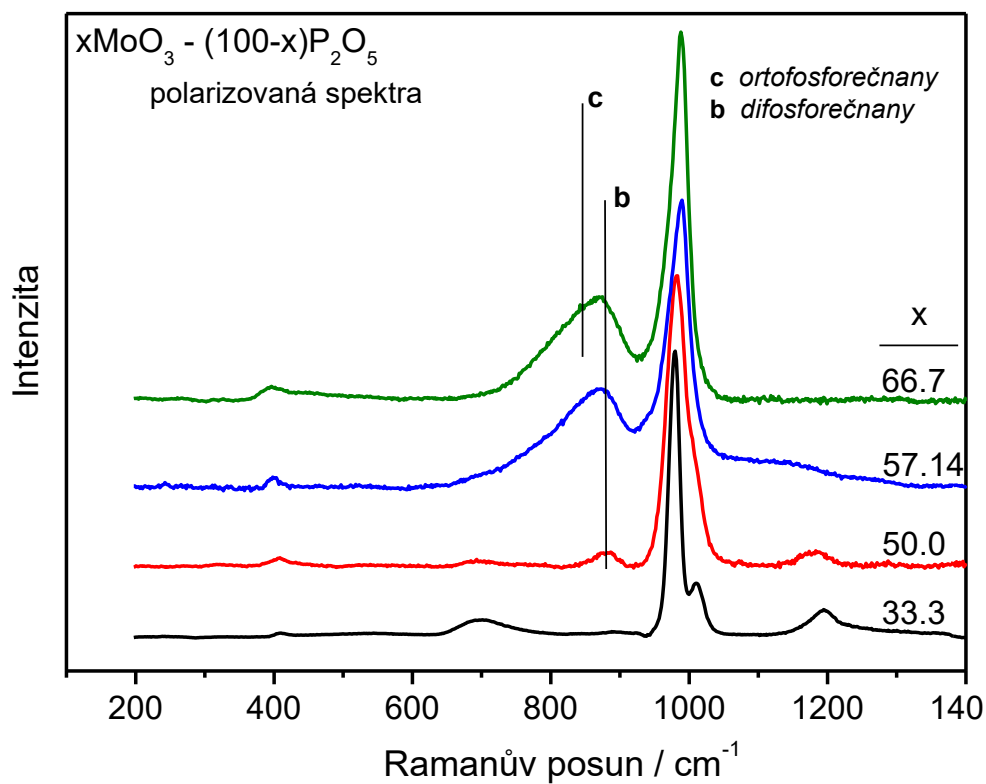
4.2.5 Ramanova spektroskopie

Struktura připravených skel byla dále studována Ramanovou spektroskopií a porovnána s výsledky z NMR spektroskopie. Stanovení vibračních pásů charakteristické pro jednotlivé strukturní jednotky bylo značně zkomplikováno vyšší polarizovatelností vazby Mo-O, jejíž intenzivní vibrace překrývají vibrace fosforečnanových strukturních jednotek. Zároveň se vzájemně překrývají i energie vibrací difosforečnanů, ortofosforečnanů a molybdenylů, což jejich identifikaci ještě víc znesnadňuje. Vibrace metafosforečnanů byly naopak jednoznačně rozpoznatelné, díky charakteristickým energiím u 700 a 1200 cm^{-1} . Pro získání požadovaných informací byla změřena jak depolarizovaná spektra, obr. 36, tak i polarizovaná, jejichž vzájemným odečtem byla získána spektra polarizovaných, tedy totálně symetrických vibrací, obr.37. Tato spektra nejsou komplikována velkým množstvím pásů depolarizovaných vibrací a jsou tedy pro analýzu vhodnější. Z depolarizovaných a především z polarizovaných spekter je patrné, že metafosforečnany jsou přítomny u skel s formálním obsahem 33,3; 50 a 57,14 mol. % MoO_3 . U prvních dvou skel přibližně se stejným zastoupením a u třetího skla s nižší koncentrací, což je v souladu s výsledky z ^{31}P MAS NMR spektroskopie.

Polarizovaná spektra usnadňují rozlišení pásů vibrací molybdenylů a difosforečnanů. Zároveň dovolují identifikovat s rozumnou pravděpodobností pásy i polarizovaných vibrací ortofosforečnanů. Všechna připravená skla obsahují molybdenyl jako elektropozitivní složku struktury, mění se pouze elektronegativní složka struktury. Z chemického hlediska je však označení kation a anion nepřesné, protože molybdenyl je k fosforečnanovým jednotkám vázán přes koordinačně kovalentní vazby. Z NMR analýzy je patrné, že sklo s formálním obsahem $x = 33,3$ bylo tvořeno výhradně z metafosforečnanů, viz obr. 35. U skla s $x = 50$ se již objevily difosforečnany a zároveň se v polarizovaných Ramanových spektrech objevil pás u 860 cm^{-1} , což je zároveň v souladu s [33].



Obr. 36 Ramanova spektra skel systému $x\text{MoO}_3 - (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 37 Ramanova spektra skel systému $x\text{MoO}_3 - (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ – polarizovaná spektra.

S rostoucím obsahem difosforečnanů ve struktuře skla s $x = 57,14$ roste i intenzita pásu u 860 cm^{-1} . U skla s $x = 66,7$, které je již výhradně tvořeno difosforečnany a ortofosforečnany, je patrné výrazné rozšíření tohoto pásu směrem k nižším energiím, které pravděpodobně souvisí se symetrickou A1 valenční vibrací tetraedrické ortofosforečnanové strukturní jednotky Q^0 . Ortofosforečnany, jako malé částice, které se váží s kationty polární nebo dokonce i iontovou vazbou, mají běžně energii vibrací o 100 cm^{-1} výše. U studovaného systému skel je ale potřeba mít na paměti, že v tomto případě jsou na ortofosforečnany vázány relativně těžké molybdenyly (donor-akceptorovou kovalentní vazbou), čímž vibrace posouvá do oblasti nižších energií. Dále je nutno podotknout, že vibrace molybdenyly se pohybují v rozsahu energií $900-1050 \text{ cm}^{-1}$, a kvůli své značné intenzitě překrývají případné pásy difosforečnanů a ortofosforečnanů. Strukturu fosforečnanových skel s molybdenem tak nelze určit pouze pomocí Ramanovy spektroskopie, ale s použitím polarizovaných spekter lze s určitou mírou pravděpodobnosti alespoň částečně strukturu studovaných skel přepokládat.

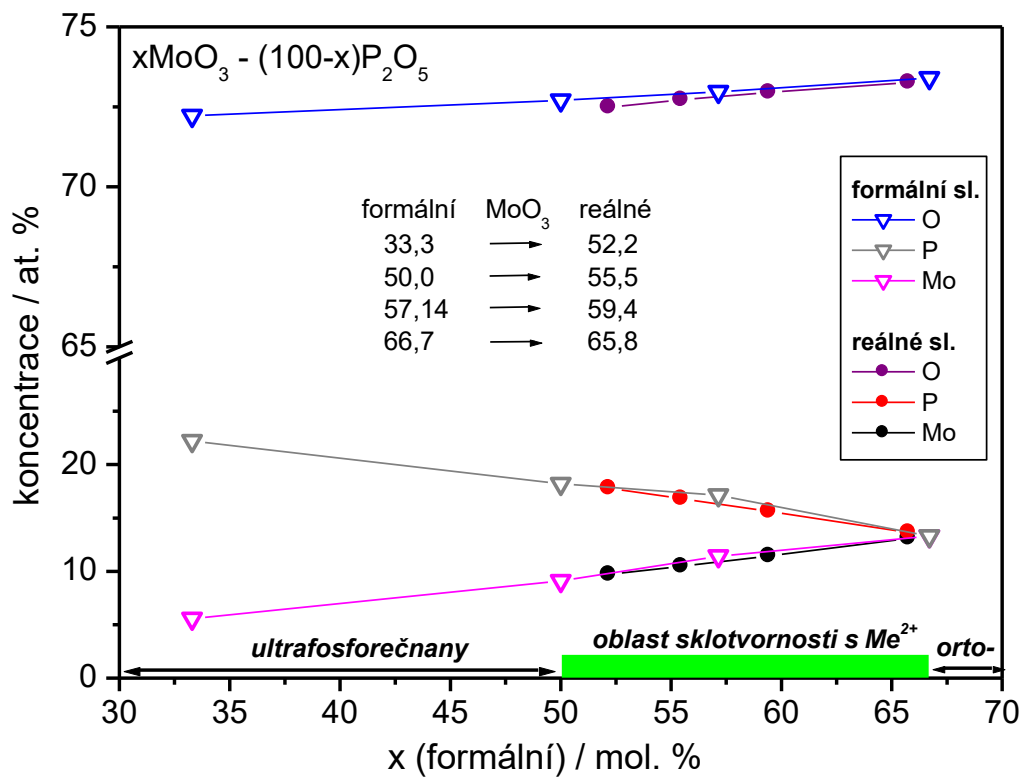
4.2.6 Chemický model

Pro zjištění reálných chemických sloučenin obsažených ve všech sklech je možné zkombinovat výsledky z XRF, EPR a ^{31}P MAS NMR spektroskopií, jak bylo popsáno v kap. 4.1. Vzhledem k nízké míře redukci molybdenu ($< 10 \text{ at\%}$) a tedy i k nízkému obsahu Mo_2O_5 , je chemické složení skel z praktických důvodů v následujících závislostech vyjádřeno po přepočtu z atomárního složení na molární složení pouze jako formální molární koncentrace MoO_3 . Z obr. 38 a 39 je patrné, že u každého skla došlo k posunu složení. Reálné složení skel vyjádřené v oxidech je uvedeno v tab.2.

Jak je patrné z obrázků i tabulky, k nejvýraznější odchylce ve složení došlo u skla s 33,3 mol. % MoO_3 , které svým formálním složením odpovídá ultrafosforečnanům. Je třeba zdůraznit, že všechna připravená skla se svým reálným složením nacházejí v oblasti sklotvornosti fosforečnanových skel s dvojmocným kationtem.

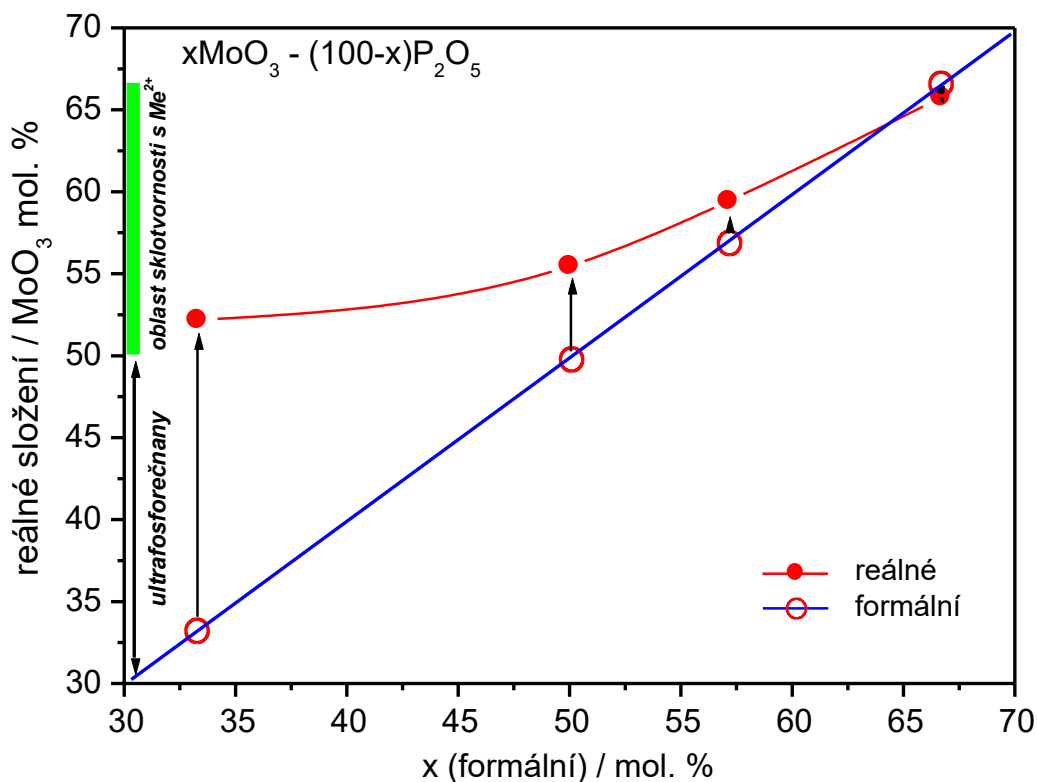
Tab. 2 Formální a reálné složení skel vyjádřené v oxidech.

chemické složení	x(MoO ₃)	Mo ₂ O ₅	MoO ₃	P ₂ O ₅
	mol. % (±1 mol. %)			
formální	33,30	-	33,30	66,70
	50,00		50,00	50,00
	57,14		57,14	42,86
	66,70		66,70	33,30
reálné	52,20	5,62	43,87	50,51
	55,50	3,73	50,08	46,19
	59,40	2,12	56,46	41,42
	65,80	1,02	64,40	34,58



Obr. 38 Přechod z formálního složení skel na reálné během syntézy v at. %.

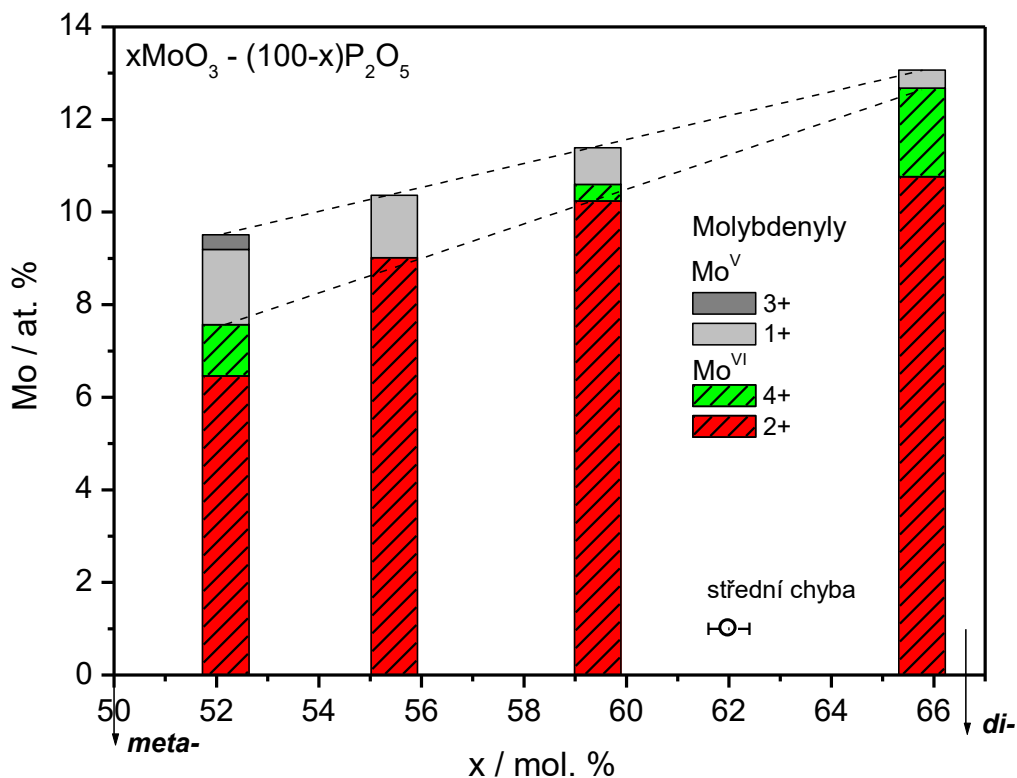
Střední chyba byla menší než velikost jednoho bodu.



Obr. 39 Přejchod z formálního složení skel na reálné během syntézy v mol. %.
Střední chyba byla menší než velikost jednoho bodu.

Z výsledků ^{31}P MAS NMR spektroskopie byl znám vzájemný poměr strukturních jednotek Q^2 , Q^1 a Q^0 . Díky tomu bylo následně možné rozpočítat obsah kyslíku připadající na elektronegativní část skel a tedy určit i její záporný náboj, který by měl být kompenzován stejně velkou opačnou hodnotou náboje elektropozitivní části. Na základě stanovení obsahu kyslíku, množství zredukovaného a nezredukovaného molybdenu a znalosti celkového náboje elektropozitivní složky pak bylo určeno množství a typ jednotlivých molybdenylů, obr.40.

Výsledky prokázaly, že chemické složení skel se v průběhu syntézy mění a vede k optimálnímu složení založenému na vzniku termodynamicky stabilních chemických sloučenin. Jediný z výchozích oxidů, který může během syntézy změnit, a to snížit svůj obsah, je nestálý P_2O_5 , který sublimuje při poměrně nízké teplotě $359\text{ }^\circ\text{C}$. Samotný P_2O_5 je zřídka používán pro přímou syntézu skel, ve skutečnosti k jeho úbytku dochází po tepelném rozkladu nadbytku kyseliny metafosforečnanové $(\text{HPO}_3)_n$ na právě zmíněný P_2O_5 a vodu.



Obr. 40 Kompoziční závislost molybdenu rozčleněného na jednotlivé molybdenyly.

Kyselina metafosforečná se v průběhu kalcinace vytváří z kyseliny ortofosforečné nebo z jejích hydrogensolí, což jsou výchozí látky v převažující míře používané pro syntézu fosforečnanových skel. Tepelný rozklad HPO_3 běžně probíhá pomalu a při vyšších teplotách než sublimace P_2O_5 , ale většinou při nižší teplotě než je teplota taveniny krátce před vylitím. Její přebytek nepřímo závisí na vazebných možnostech elektro pozitivní složky skel. Pokud se ve směsi nachází substechiometrické množství elektro pozitivní složky, tedy nedostatečný obsah kationtu kovu vůči metafosforečnanové kyselině, pak nadbytek nezreagované silně hygroskopické kyseliny zůstane v syntézní směsi. Kyselina metafosforečná sama osobě snadno tvoří sklo, pokud ale během syntézy není beze zbytku tepelně rozložena a zůstane jako součást hotových připravených skel, snadno reaguje se vzdušnou vlhkostí a hydrolyzuje zpět na kyselinu ortofosforečnou. Tím lze například vysvětlit známou hygroskopicitu tzv. ultrafosforečnanových skel [71,72].

Úbytek P_2O_5 posouvá celkové chemické složení taveniny a následně i výsledného skla k vyšším koncentracím elektro pozitivní složky. Chemické složení všech studovaných skel ve výsledku leží v oblasti sklotvornosti od metafosforečnanů s dvojmocnými kationty až po

difosforečnany s dvojmocnými kationty. Na obr. 40 je patrné, že se obsah molybdeny mění lineárně, množství zredukovaného molybdeny lineárně klesá spolu s lineárním růstem celkového množství molybdeny a tedy s klesajícím obsahem fosforu a v blízkosti difosforečnanů (66,7 mol. %) je redukce prakticky nulová. Složení skla s formálním obsahem molybdeny $x = 50$, tedy metafosforečnan s dvojmocným kationtem, se posouvá k $x = 55,5$ z důvodu částečné redukce molybdeny a vedle převažujících metafosforečnanů sklo tedy obsahuje i malé množství difosforečnanů. Toto sklo také jako jediné obsahuje pouze dva molybdenyly se dvěma kyslíky, tedy $(\text{MoO}_2)^{2+}$ a $(\text{MoO}_2)^+$. S přibývajícím obsahem molybdeny množství $(\text{MoO}_2)^{2+}$ a $(\text{MoO}_2)^+$ v dalších sklech postupně ubývá na úkor molybdenyly $(\text{MoO})^{4+}$, molybdenyl $(\text{MoO})^{3+}$ se zde nevyskytuje. Tento molybdenyl se objevuje se všemi již zmíněnými molybdenyly pouze u skla s $x = 52,2$ mol. % MoO_3 , viz obr. 40.

Z výše uvedeného vyplývá, že pro všechna čtyři skla jsou tedy známé strukturní jednotky vytvářející elektronegativní i elektropozitivní část skel, a to jak kvalitativně, tak i kvantitativně. Následně je možné určit jejich vzájemné kombinace, jinými slovy reálné chemické složení, tedy chemické sloučeniny a i jejich molární koncentrace v jednotlivých sklech. Výsledky jsou uvedeny v tab. 3 a představují tak chemický model připravených skel. Čárkovaná linie odděluje molybdenyly s Mo^{VI} a molybdenyly s Mo^{V} .

Výsledky odpovídají předpokladu, že připravená skla jsou tvořena různými fosforečnanovými strukturními jednotkami s převážně dvojmocným kationtem, $(\text{MoO}_2)^{2+}$. Tento kationt zůstává rozhodujícím v celé oblasti sklotvornosti, zatímco elektronegativní složka skel se mění od nejdříve převažujících metafosforečnanů k difosforečnanům spolu s rostoucím obsahem molybdeny. Výsledky skla s $x = 52,5$, u kterého je chemické složení výrazně posunuto z oblasti ultrafosforečnanů do oblasti metafosforečnanů právě kvůli výraznému úbytku P_2O_5 , jsou poněkud nekonzistentní. Množství hlavní složky $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ je nižší než u skla s vyšším obsahem difosforečnanů, $x = 55,5$, viz tab. 3. Jako možné vysvětlení tohoto neobvyklého jevu lze uvést možnost, že během přípravy skla s formálním $x = 33,3$ (reálné $x = 52,5$) se sice vytvořily sloučeniny odpovídající ultrafosforečnanům, ale během kalcinace a následného tavení se složení sloučenin výrazně posunulo. Jak již bylo uvedeno v kap. 4.2.2, v průběhu syntézy tohoto skla došlo zcela evidentně ke ztrátě P_2O_5 a tato ztráta nemusela souviset pouze s rozkladem nadbytečné $(\text{HPO})_3$, ale mohlo dojít i k chemické reakci $(\text{MoO})(\text{PO}_3)_4 \rightarrow (\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2 + \text{P}_2\text{O}_5$, což by vysvětlovalo pozorovaný únik šedobílého kouře při zahřívání z 1000 na 1200 °C. K dosažení

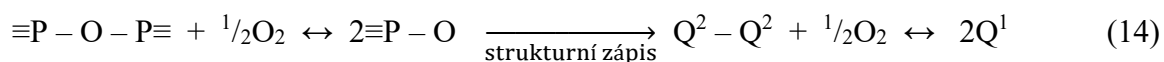
očekávaného rovnovážného chemického složení taveniny, a tedy i skla, by bylo pravděpodobně zapotřebí delšího temperování při tavicí teplotě.

Tab. 3 Formální a reálné složení studovaných skel a návržení chemického modelu.

MoO ₃ mol. %	formální	33,30	50,00	57,14	66,70
	reálné	52,20	55,50	59,40	65,80
mol. % (± 2 mol. %)					
<i>chemický model</i>					
(MoO ₂)(PO ₃) ₂		72	84	40	-
(MoO ₂)P ₂ O ₇		5	11	45	69
(MoO ₂) ₃ (PO ₄) ₂		-	1	-	9
(MoO)(PO ₃) ₄		6	-	5	-
(MoO)P ₂ O ₇		-	-	5	17
(MoO) ₃ (PO ₄) ₄		-	-	-	4
<hr/>					
(MoO ₂)PO ₃		11	-	3	-
(MoO ₂) ₄ P ₂ O ₇		-	4	2	1
(MoO ₂) ₃ PO ₄		2	-	-	-
(MoO)PO ₄		4	-	-	-

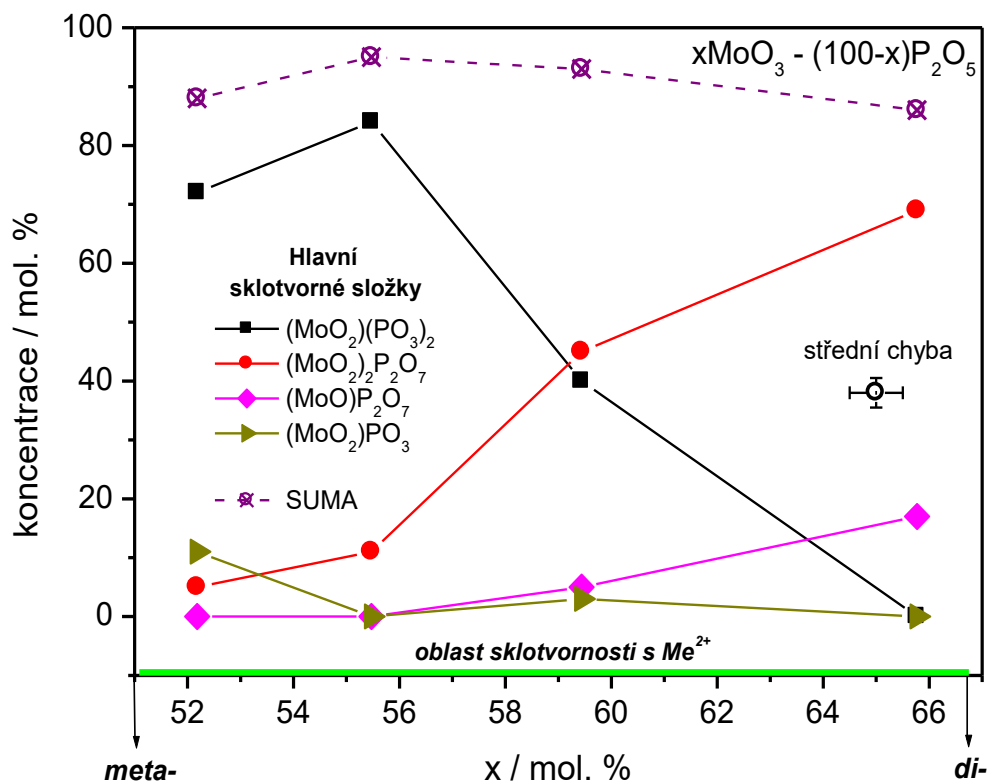
Další nejasnost, kterou je nutné vysvětlit, vyplývá z tab. 3. Sklo s formálním složením $x = 50,0$, které by mělo obsahovat pouze metafosforečnany, obsahuje i difosforečnany a jeho složení je tak posunuto k $x = 55,5$. Z ³¹P MAS NMR je běžně známé, že i skla připravená jako metafosforečnanová částečně obsahují difosforečnany (v řádech jednotek mol. %). To je nejčastěji vysvětlováno jako důsledek různého stupně depolymerizace fosforečnanových řetězců [1]. Objemová skla jsou připravována prudkým ochlazením rovnovážné směsi chemických sloučenin, která je za daných podmínek stabilní a vytváří tak sklo. Tyto sloučeniny jsou vytvořeny v důsledku rovnovážných chemických reakcí během kalcinace a tavení sklotvorné směsi, takže

u fosforečnanových skel přicházejí v úvahu pouze meta-, di- a ortofosforečnany, které také jako jediné sklotvorné taveniny fosforečnanových skel krystalizují. V tomto případě by mohly depolymerizovat pouze metafosforečnany, protože jako jediné z fosforečnanových strukturních jednotek vytvářejí řetězce. Jsou zde ale celkem dva problémy, které vystupují proti tomuto pohledu. Za první, po depolymerizaci by se ve skle nacházela řada nestechiometrických, termodynamicky nevyvážených fosforečnanových sloučenin, které by způsobily převahu negativního náboje aniontů, avšak bez dostatečné kompenzace kladným nábojem. Za druhé depolymerizace je jev, při kterém je potřeba jeden kyslík navíc pro každý přetržený řetězec (rov.14), přičemž zdroj kyslíku je nejasný:



Z toho jasně vyplývá, že myšlenka depolymerizace je v zásadě problematická a náročná na vysvětlení. Vysvětlení, proč difosforečnany nejen jsou, ale vždy musí být přítomny ve fosforečnanových sklech, bylo popsáno v kap. 4.1. Podstatnou a důležitou skutečností, která bývá často ve vědeckých publikacích opomíjena je, že výsledky všech chemických reakcí odpovídají příslušným chemickým rovnováhám a jejich teplotním závislostem. Ve výsledku je tedy prakticky nemožné připravit výše uvedeným postupem syntézy rovnovážnou taveninu a tedy i sklo pouze s jediným typem aniontu, tedy s jedinou strukturou fosforečnanové části. Sklo s $x = 65,8$, které prakticky odpovídá difosforečnanům, je skutečně převážně tvořeno difosforečnany, ale v souladu s očekávaným vlivem chemických rovnováh, se ve sklech objevuje i nezanedbatelné množství ortofosforečnanů.

Na základě zjištěného chemického složení skel je pro upřesnění na obr. 41 vyobrazena kompoziční závislost hlavních sklotvorných složek. Součet všech těchto čtyř složek dává dohromady vždy více jak 86 mol. % z celkového složení skel a z výsledků je patrné, že nejvyšší podíl na složení všech skel mají metafosforečnan a difosforečnan molybdenylu (2+). Lze tedy také očekávat, že tyto dvě sloučeniny budou mít výrazný vliv na vlastnosti připravených skel a tento předpoklad byl potvrzen porovnáním průběhu kompozičních závislostí součtu molárních koncentrací hlavních sklotvorných sloučenin a teploty skelného přechodu.

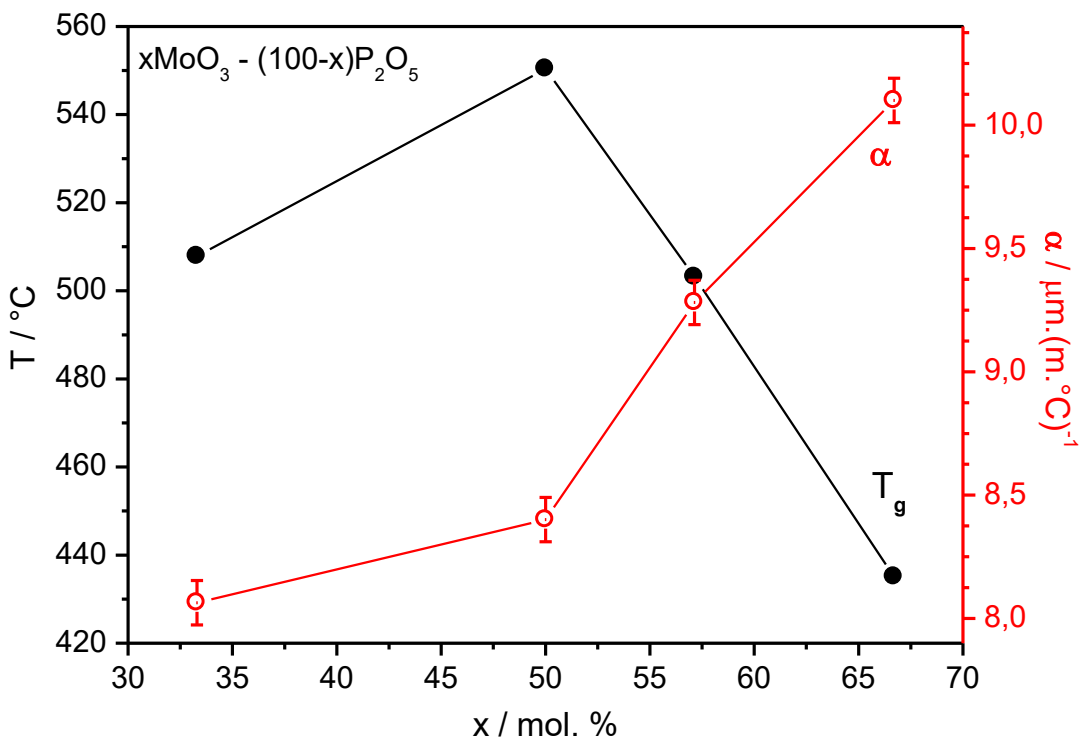


Obr. 41 Kompoziční závislost součtu hlavních sklotvorných složek.

4.2.7 Termická analýza

U všech skel byla stanovena teplota skelného přechodu T_g a koeficient teplotní roztažnosti α . V případě metody DSC je stanovení hodnoty T_g obtížnější, a to z důvodu konvexního charakteru závislosti tepelného toku na teplotě. Ta je způsobena rostoucí hodnotou tepelné kapacity spolu s teplotou, která je pro skupinu, kam patří i studovaná skla, typická. Z měření DSC je tedy obtížné určit skelný přechod jako tzv. midpoint na DSC křivce. Proto je na obr. 42 uvedena kompoziční závislost dilatometrického T_g získané pomocí TMA. Takto získaná hodnota T_g obvykle odpovídá nízkoteplotnímu počátku oblasti skelného přechodu. Dilatometrie zároveň umožňuje stanovit koeficient teplotní roztažnosti α ze stejného měření jako T_g . Pokud záměrně z vyhodnocování vynecháme první sklo s $x = 33,3$ mol. %, jehož reálné složení bylo výrazně posunuté od formální navážky, viz obr. 31, tak je zde patrný výrazný pokles v hodnotách T_g a naopak růst hodnot α se zvyšujícím se obsahem molybdenu. Z toho je možné usoudit, že se zvyšujícím se obsahem MoO₃,

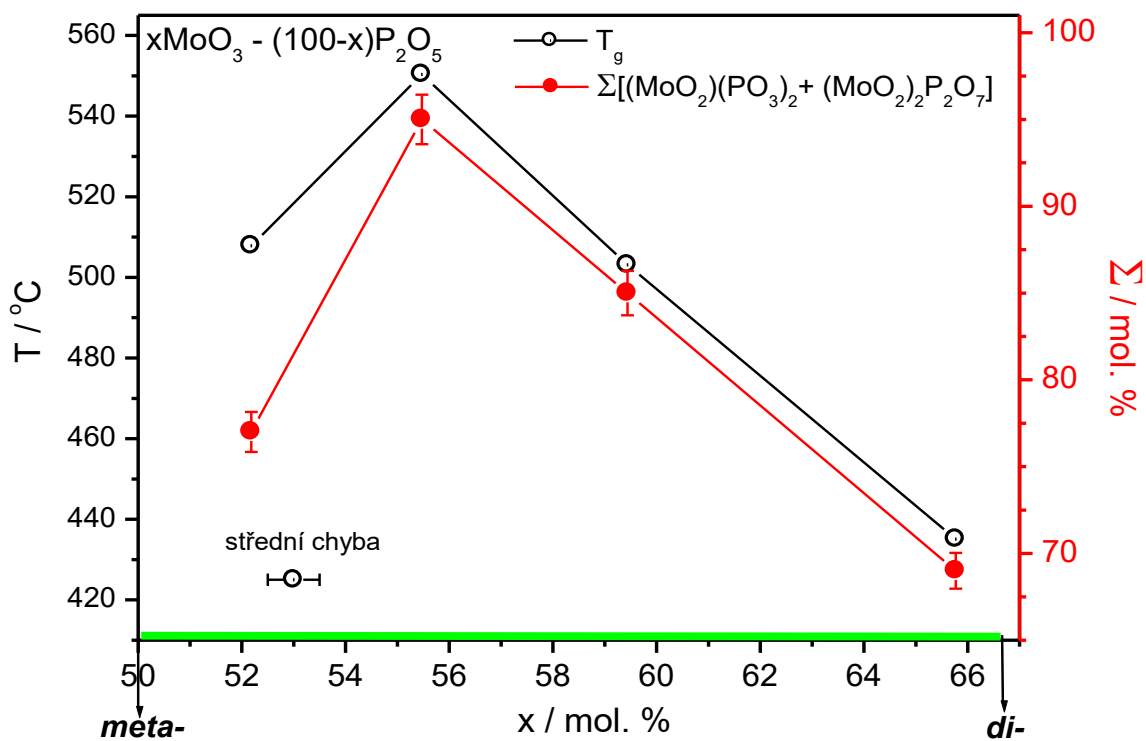
a tedy se snižujícím se obsahem P_2O_5 , dochází k zeslabení vazebných interakcí ve skelné struktuře. To se projeví právě poklesem hodnot T_g a naopak zvýšením hodnot α .



Obr. 42 Kompoziční závislost teploty skelného přechodu T_g a koeficientu teplotní roztažnosti α . Střední chyba u hodnot T_g byla menší než velikost jednoho bodu.

Na obr. 43 je vynesena kompoziční závislost součtu dvou sloučenin převládajících u všech skel $((\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ a $(\text{MoO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$) a pro porovnání je do grafu vynesena i kompoziční závislost teploty skelného přechodu T_g . Téměř shodné průběhy obou závislostí ukazují, že teplota skelného přechodu je dána molárním zastoupením těchto dvou sklotvorných složek. Je potřeba zdůraznit, že pro vysvětlení průběhu teploty skelného přechodu lze uvažovat pouze o slabých vazebných interakcích, protože tepelná energie v oblasti teplot skelného přechodu (~ 500 °C) je menší než 0,07 eV, zatímco energie kovalentních vazeb je přibližně stokrát vyšší. Postupný pokles metafosforečnanů a nárůst difosforečnanů způsobuje celkový úbytek těchto slabých interakcí, ale

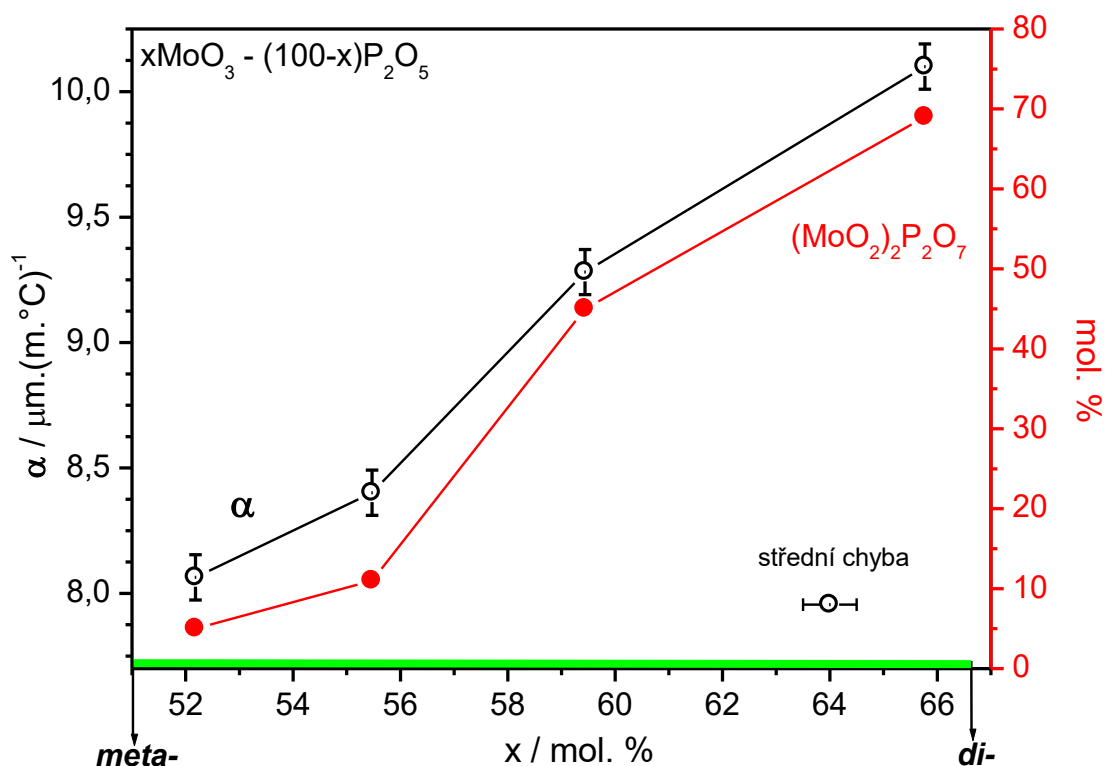
zároveň je patrné, že povaha těchto interakcí je podobná nebo alespoň velmi blízká pro obě tyto fosforečnanové strukturální jednotky.



Obr. 43 Kompoziční závislost součtu hlavních sklotvorných složek a teploty skelného přechodu T_g .

Teplota skelného přechodu u skla s $x = 65,8$ totiž odpovídá monotónnímu poklesu závislosti, i když se v tomto skle již metafosforečnany nevyskytují. Jedním z možných vysvětlení může být skutečnost, že metafosforečnany jsou ve své podstatě polymerního charakteru, zatímco difosforečnany jsou pouze dimerními jednotkami, které jsou následně propojeny přes molybdenyly. Lze tedy předpokládat, že struktura difosforečnanů, která je alespoň částečně polymerizovaná přes molybdenyly, bude méně kompaktní než polymerní metafosforečnanové řetězce, také propojeny přes molybdenyly. Nárůst obsahu difosforečnanů na úkor metafosforečnanů způsobuje tedy pokles kompaktnosti skelné struktury, což se projeví například zvýšením teplotní roztažnosti, obr. 44. Je třeba poznamenat, že předpoklad, že dochází k určitému stupni polymerace u difosforečnanového skla s molybdenyly(2+), je založen na skutečnosti, že

sklo s $x = 65,8$, tedy prakticky difosforečnan molybdenylu(2+), bylo připraveno takřka bez obtíží, zatímco difosforečnanové sklo s oxidy nepřechodných kovů se připravuje obtížně.



Obr. 44 Kompoziční závislost molární koncentrace $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ a koeficientu teplotní roztažnosti α .

Na obr. 43 a 44 je zároveň možné vidět porovnání výsledků výpočtu chemického složení, založeného na výsledcích několika experimentálních metod (XRF, EPR, NMR) analyzujících složení a strukturu, s výsledky z dilatometrického měření, které je na výše zmíněných technikách zcela nezávislé. Je tedy pravděpodobné, že vytvořený chemický model skel (tab. 3.) je více než reálný.

4.2.8 Molární hmotnost, měrná hmotnost a molární objem studovaných skel

Chemický model dále umožňuje vypočítat skutečnou molární hmotnost skel. Vzhledem k tomu, že skla jsou směsí sloučenin, lze jejich střední relativní molekulovou hmotnost M_r stanovit ze vzorce:

$$M_r = \sum_i (x_i \cdot M_{ri}), \quad (15)$$

kde x_i je molární zlomek dané i -té složky a M_{ri} její relativní molární hmotnost. Ve většině případů je molekulová hmotnost vypočtena z formálního složení skel, tedy z oxidů, tato metoda je ale více než nepřesná, viz tab. 4. Zápis složení skel v oxidech totiž nemusí respektovat skutečné molární zastoupení reálných sloučenin vytvářejících se ve sklech. Ve výsledku se může zdát, že složení dvou skel vyjádřené v oxidech je porovnáváno v poměru 1:1, avšak při rozepsání složení na reálné sloučeniny (meta-, di-, ortofosforečnany) může dojít ke změně molárního poměru z 1 molu sloučeniny na 2 moly. Jednoduchým příkladem může být systém $(50-x)\text{ZnO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, kde základní sklo má složení běžně uváděné jako $50\text{ZnO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, oba oxidy jsou zde tedy v molárním poměru 1:1 a jedná se o $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Molární hmotnost, počítaná jak pro oxidy, tak pro sloučeninu, je 223,3. Pokud ale podobným způsobem vypočítáme molární hmotnost pro poslední sklo této řady, tedy $50\text{Fe}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$, kde jsou oxidy opět v molárním poměru 1:1, ale oxid kovu je zde v oxidačním stavu vyšším než II, pak bude výsledek jiný. Na základě zastoupení oxidů získáme hodnotu 301,6, ale $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ představuje 2FePO_4 , tedy skutečná molární hmotnost sloučeniny je poloviční, tedy 150,8. Tato skutečnost by se pak měla promítnout i do výpočtu molární hmotnosti ostatních skel dané řady, které se v principu počítají jako lineární kombinace molekulových hmotností hraničních skel. Hlavním problémem použití oxidů pro výpočet je skutečnost, že takto vyjádřené chemické složení je uvažováno jako 1 mol nebo jeho celočíselný násobek, i když tomu tak vždy nemusí být a obecně tomu tak není. V tomto případě pak molekulová hmotnost se zvyšujícím se x neroste, ale naopak klesá, což může následně ovlivnit další výpočty, zejména kompoziční závislost molárního objemu počítaného z experimentálně zjištěné měrné hmotnosti, obr. 45.

V případě, kdy jsou při přípravě skel použity přechodné kovy namísto častěji používaných nepřechodných, je nalezení správného chemického modelu, a tím i výpočet molekulové hmotnosti, mnohem komplikovanější. V tab. 4 jsou uvedeny hodnoty molekulových hmotností studovaných skel, získané třemi různými způsoby výpočtu. První je založen na složení navážky v oxidech a bez respektování ztráty P_2O_5 , v druhé řadě jsou v tabulce uvedeny molekulové hmotnosti skel počítaných z oxidů, kde je již úbytek P_2O_5 zohledněn a v třetí řadě jsou uvedeny reálné molekulové hmotnosti vypočítané na základě skutečného chemického složení daného chemickým modelem.

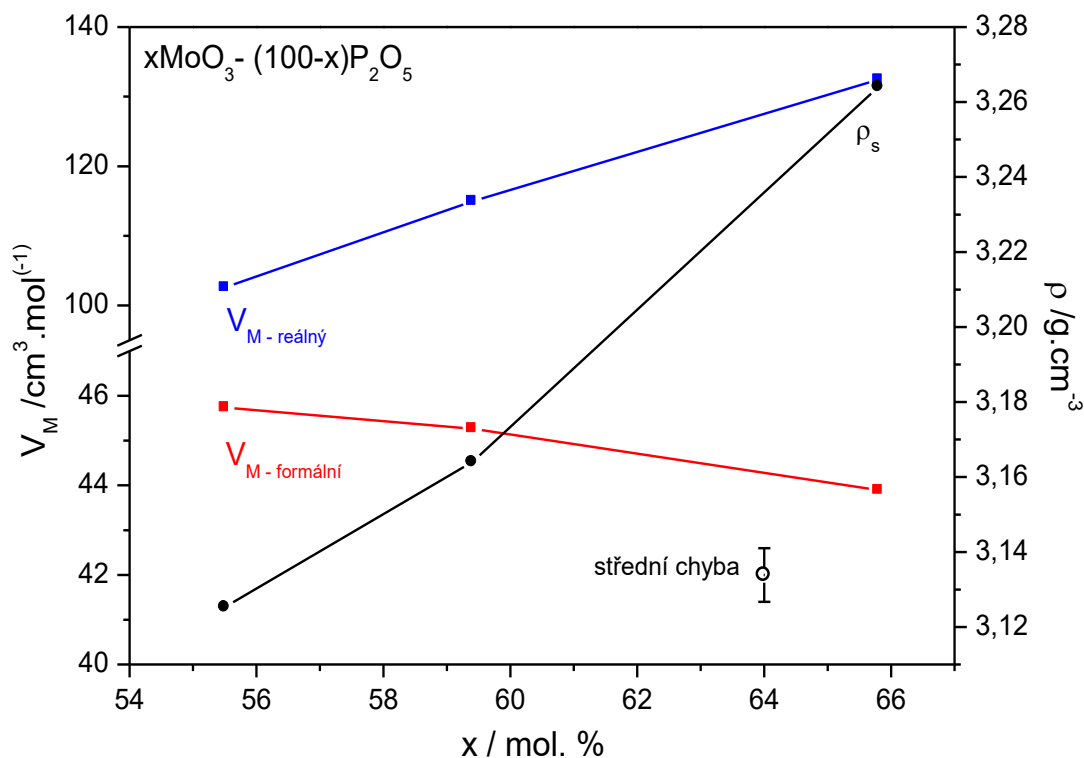
Tab. 4 Molární hmotnosti skel v závislosti na formálním či reálném složení skel.

chemické složení	x(MoO ₃)	Mo ₂ O ₅	MoO ₃	P ₂ O ₅	M _r
	mol. % (±1 mol. %)				
formální	33,30	-	33,30	66,70	143,24
	50,00		50,00	50,00	143,91
	57,14		57,14	42,86	144,19
	66,70		66,70	33,30	144,57
reálné	52,20	5,62	43,87	50,51	151,18
	55,50	3,73	50,08	46,19	148,90
	59,40	2,12	56,46	41,42	147,00
	65,80	1,02	64,40	34,58	145,84
chemický model	52,20	<i>chemické sloučeniny</i>			293,61
	55,50	<i>z tab.3</i>			320,59
	59,40				363,38
	65,80				432,30

Způsobem popsaným v kap. 3.2.1 byla u skel změřena měrná hmotnost, která byla následně použita pro výpočet molárního objemu. Kompoziční závislosti měrné hmotnosti a molárního objemu vypočítaného z formálních oxidů a také z reálných sloučenin jsou uvedeny na obr. 45. Z důvodu problémové přípravy skla s formálním $x = 33,3$ (reálné $x = 52,2$), během které unikl plynný P₂O₅ a složení se tak posunulo od předpokládaných ultrafosforečnanů k metafosforečnanům, nebylo vzhledem k vysoké hygroskopicitě skla možné měrnou hmotnost a tím i molární objem stanovit.

Měrná hmotnost a reálný molární objem, získaný na základě výsledků chemického modelu, rostou s rostoucím obsahem MoO₃, viz obr. 45. Zvyšující se měrnou hmotnost lze snadno pochopit ve světle skutečnosti, že lehčí oxid (M(P₂O₅) = 141,9) je nahrazen nepatrně těžším oxidem (M(MoO₃) = 143,9). Zvyšování molárního objemu znamená, že molární hmotnost musí růst

rychleji než měrná hmotnost, což odpovídá výše uvedenému experimentu, kdy měrná hmotnost vzrostla pouze asi o 4 %.



Obr. 45 Měrná hmotnost a molární objemy (formální a reálný) skel o složení $x \text{ MoO}_3 - (100-x) \text{ P}_2\text{O}_5$.

Molární objem je důležitou fyzikální vlastností odpovídající změnám délky vazby a meziatomové vzdálenosti a může být lepším parametrem pro hodnocení změn struktury skla než měrná hmotnost. Bylo zjištěno, že specifický objem difosforečnanové Q^1 strukturní jednotky se třemi nemůstkovými kyslíky (NBO) je větší než objem metafosforečnanové Q^2 strukturní jednotky se dvěma NBO [73,74]. Nárůst molárního objemu je tedy způsoben navýšením množství difosforečnanových jednotek ve struktuře skla, což bylo jednoznačně potvrzeno chemickým modelem, tab. 3 a obr. 34.

4.2.9 Souhrn

Byla připravena celkem čtyři binární skla systému $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ v širokém rozsahu složení přecházející od ultrafosforečnanů, přes metafosforečnany až k difosforečnanům. Skla byla připravena pro studii zaměřenou na jejich skutečné chemického složení. Všechna skla byla tmavě modře zbarvená v důsledku redukce až 20 % Mo^{VI} na Mo^{V} .

Analýza složení prokázala, že skla s formálním složením ultrafosforečnanů dvojmocných kationtů obsahují kromě stabilních fosforečnanů kovů také kyselinu metafosforečnou. Tato kyselina je tepelně nestabilní a pokud je tavenina tvořená ultrafosforečnany zahřátá na vyšší teplotu po delší čas, pak následná dekompozice kyseliny metafosforečné posouvá chemické složení taveniny, a tedy i skla, do oblasti termodynamicky stabilních metafosforečnanů kovových kationtů. Lze tedy uvažovat o tom, že ultrafosforečnany dvojmocných kationtů jsou ve skutečnosti metafosforečnany se substechiometrií kationtů kovu a část metafosforečnanů musí tedy následně kompenzovat svůj negativní náboj vázáním protonů. Vzniklá kyselina metafosforečná pak velice snadno reaguje se vzdušnou vlhkostí a přechází na kyselinu ortofosforečnou. To se ve výsledku projevuje jako obecně známá hygroskopicitá ultrafosforečnanových skel při laboratorní teplotě. Je třeba zdůraznit, že tyto závěry nemohou být zobecnovány a platí pouze v případě, kdy 1 mol oxidu kovu přinese dva moly kladného náboje do chemické reakce s P_2O_5 , tedy v případě jednomocných anebo dvojmocných kovů. V případě použití oxidu trojmocného iontu, třeba In_2O_3 , by se oblast od metafosforečnanů k ultrafosforečnanům posouvá od 50 do 75 mol. % P_2O_5 .

Dále bylo zjištěno, že skutečné složení studovaných binárních skel se vždy více či méně liší od původního formálního složení reakční směsi, a to tím více, čím větší je obsah fosforu ve srovnání s obsahem, který by odpovídal difosforečnanu daného kationtu. To je důsledkem chemických rovnováh postupných přeměn ortofosforečnanů na difosforečnany a následně při vyšší teplotě, pokud je v reakční směsi dostatek fosforu, na metafosforečnany. Tyto chemické rovnováhy jsou přirozeným důvodem, proč je prakticky nemožné připravit skla jen s jediným typem fosforečnanových jednotek. Jsou také příčinou známé přítomnosti malých množství difosforečnanů v metafosforečnanových sklech.

Protože fosforečnanová skla, stejně jako i jiné skelné systémy, nejsou směsí oxidů, ale směsí chemických sloučenin vytvořených reakcí oxidů při vyšších teplotách, byl na základě

experimentálních výsledků navržen chemický model, tedy vzniklé chemické sloučeniny a jejich molární koncentrace.

S použitím chemického modelu bylo možné určit hlavní sklotvorné složky ve všech sklech, kterými jsou $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ a $(\text{MoO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$. Tyto sloučeniny, nebo spíše vzájemně působící slabé interakce, jsou zodpovědné za průběh kompoziční závislosti teploty skelného přechodu. Oproti tomu na průběh závislosti koeficientu teplotní roztažnosti má vliv pouze $(\text{MoO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$. Rostoucí průběh závislosti spolu s rostoucím obsahem difosforečnanů je v souladu s předpokladem, že difosforečnany, tedy dimerní fosforečnanové jednotky provázané komplexními kationty, jsou s největší pravděpodobností méně rigidní než struktura polymerních metafosforečnanových jednotek, také propojená komplexními kationty.

Nalezení vzájemného vztahu mezi hlavními sklotvornými sloučeninami s dilatometrickými charakteristikami skel prokazuje, že navržený chemický model je s vysokou pravděpodobností správný. Chemický model také umožňuje stanovit skutečnou molekulovou hmotnost skel jako molekulovou hmotnost směsi reálných chemických sloučenin. Získané výsledky jsou také předmětem práce [75].

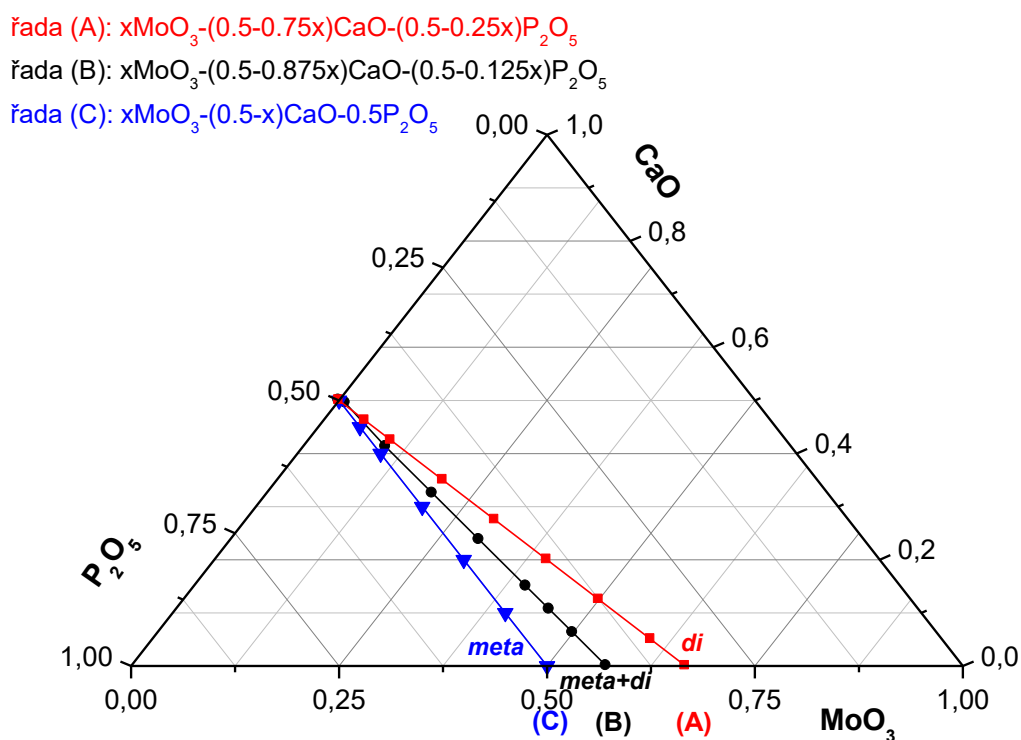
4.3 Ternární vápenato-fosforečnanová skla s molybdenem

4.3.1 Charakteristika skel

Podle postupu uvedeném v kapitole 3.1.1 byly připraveny tři řady ternárních vápenato-fosforečnanových skel s molybdenem. Všechny tři řady vycházejí z binárního skla o složení $50\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, tedy z metafosforečnanu vápenatého, a končí jedním ze tří stabilních binárních skel s molybdenem připravených v kap. 4.2.1. Skelná řada, která by končila binárním sklem o formálním složení $33,3\text{MoO}_3-66,7\text{P}_2\text{O}_5$ nebyla připravena, a to z důvodu výrazné odchylky od formálního složení, viz kap. 4.2.2. Byly tedy připraveny tři řady skel o složení A: $x\text{MoO}_3-(50-0,75x)\text{CaO}-(50-0,25x)\text{P}_2\text{O}_5$, B: $x\text{MoO}_3-(50-0,875x)\text{CaO}-(50-0,125x)\text{P}_2\text{O}_5$ a C: $x\text{MoO}_3-(50-x)\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$. Formální zápis složení připravených řad je bohužel pro nezbytnou orientaci v textu poněkud komplikovaný, a protože všechny kompoziční řady vycházejí ze stejného počátečního skla ($\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), je složité označení v následujícím textu nahrazeno jednoduchým

rozlišením podle fosforečnanových strukturních jednotek v koncovém skle každé řady. Tedy řada A je v textu značena jako řada *di*, řada B jako *meta&di* a řada C jako řada *meta*. Podobně jako v kap. 4.2.1. je i zde nutné zmínit, že níže vyjádřený obsah molybdenu jako MoO_3 není ve sklech skutečně obsažen, jedná se pouze o formální vyjádření odpovídající běžně používaným formálním vzorcům. Všechny tři připravené řady, včetně označení formálními vzorci, jsou uvedeny v ternárním diagramu na obr. 46. Amorfni charakter připravených skel byl potvrzen rentgenovou difrakcí (XRD), v žádném skle nebyly nalezeny stopy krystalické fáze.

Vápenato-fosforečnanové sklo bez molybdenu bylo čiré a bezbarvé, zatímco skla s molybdenem postupně přecházela od světle zelené až po tmavě modrou se zvyšujícím se obsahem Mo, obr. 20 a 21. To znamená, že minimálně část Mo^{VI} byla zredukována na Mo^{V} , což snížilo obsah kyslíku v tavenině a došlo tedy ke změně reálného složení skel. Pro získání skutečného složení jednotlivých skel a dalších informací o elektro pozitivních a elektronegativních složkách skel byly provedeny následující analýzy.



Obr. 46 Ternární diagram tří ternárních řad o složení $\text{MoO}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$.

4.3.2 Rentgenová fluorescence

Atomární zastoupení prvků, kromě kyslíku, bylo stanoveno XRF analýzou. Stejným postupem jako v kap. 4.1. byl po kombinaci výsledků z ^{31}P MAS NMR a EPR spektroskopií dopočten kyslík. Reálná koncentrace prvků, přepočtena na oxidy, je uvedena v tab. 5. Ve skutečnosti by mělo být reálné složení skel vyjádřené jako $\text{CaO-MoO}_3\text{-Mo}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, kde Mo_2O_5 je ekvivalentní vyjádření ztráty kyslíku v důsledku redukce molybdenu během syntézy. Jak ale bude později uvedeno, největší relativní zastoupení Mo^{V} bylo 13 %, což odpovídá $\sim 2,5$ % z celkového složení skla, molární koncentrace Mo_2O_5 je tedy poměrně nízká. Z praktických důvodů je proto složení všech skel vyjádřené jako molární koncentrace MoO_3 vypočteného ze skutečného atomárního složení, viz tab.5.

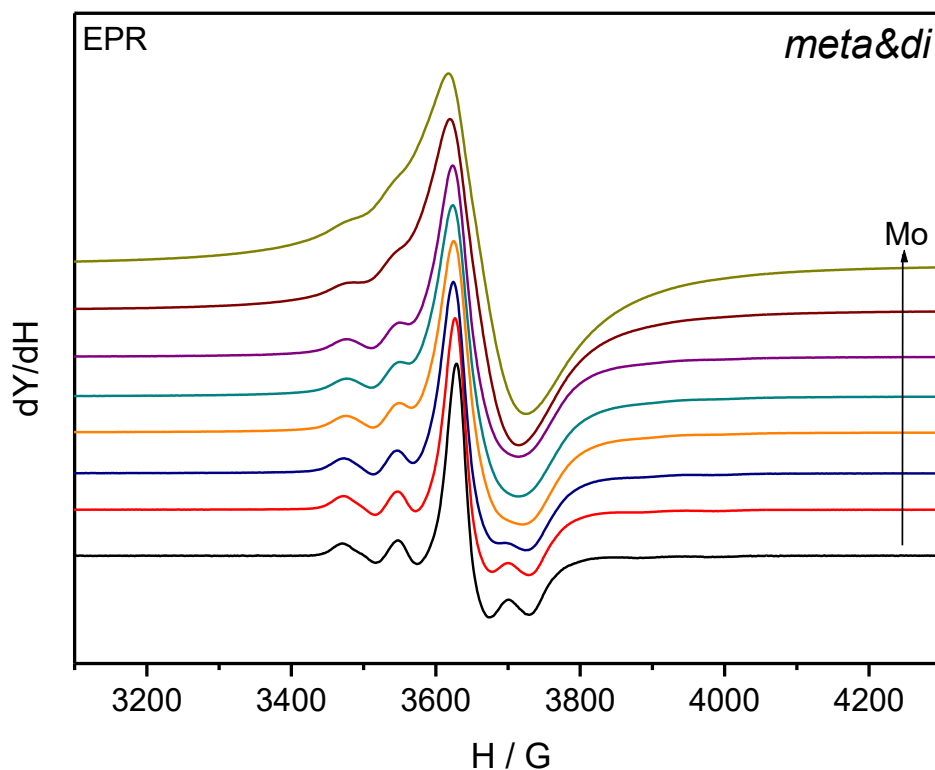
Tab. 5 Reálné složení skel vyjádřené v oxidech.

řada (A) <i>di</i>				řada (B) <i>meta&di</i>				řada (C) <i>meta</i>			
MoO ₃ form.	MoO ₃	CaO	P ₂ O ₅	MoO ₃ form.	MoO ₃	CaO	P ₂ O ₅	MoO ₃ form.	MoO ₃	CaO	P ₂ O ₅
	reálné				reálné				reálné		
mol. % střední chyba ± 0.5											
0	0.0	50.3	49.7	0	0.0	50.3	49.7	0	0.0	50.3	49.7
5	5.0	45.8	49.2	1	1.0	49.6	49.4	5	7.6	42.7	49.6
10	9.8	42.4	47.8	10	10.0	40.9	49.1	10	14.1	37.1	48.8
20	19.2	35.1	45.7	20	19.3	32.0	48.7	20	24.6	26.9	48.5
30	29.1	27.2	43.7	30	28.8	23.9	48.3	30	34.8	17.8	47.4
40	39.1	19.2	41.7	40	38.7	14.5	46.8	40	44.9	8.6	46.5
50	49.4	12.2	38.4	45	43.7	10.7	45.6	50	55.5	0.0	44.5
60	60.4	4.6	35.0	50	52.6	5.5	41.9				
66.7	66.9	0.0	33.1	57.1	59.1	0.0	40.9				

4.3.3 Elektronová paramagnetická rezonance

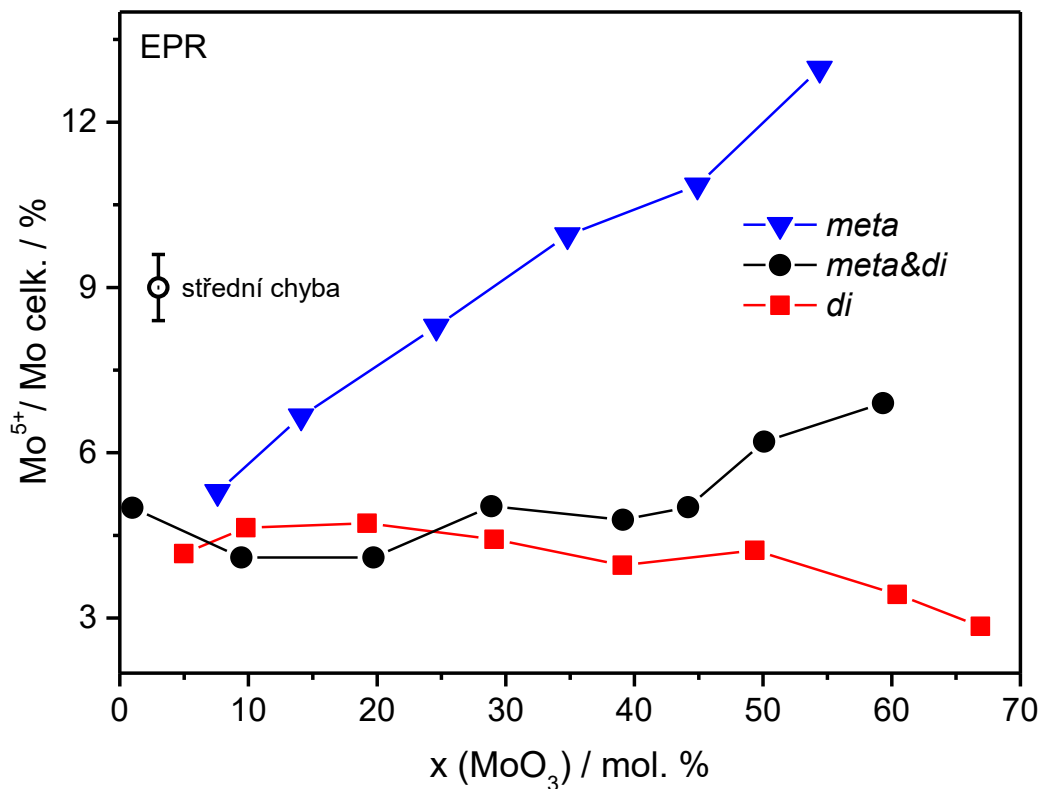
EPR spektroskopií bylo stanoveno množství zredukovaného molybdenu a bylo zjištěno, že odchýlení od formálního složení skel je přímo úměrné míře redukci molybdenu. Vzhledem ke skutečnosti, že spektra typická pro Mo^{V} jsou si pro všechna skla u všech tří řad velice podobná, je proto v práci uveden pouze obrázek s EPR spektry řady *meta&di*, obr. 47.

Ke stanovení rozsahu redukce byla EPR spektra dvakrát integrována, byla vypočtena koncentrace spinu, která je ekvivalentní k Mo^{V} , a porovnána s celkovým obsahem molybdenu stanoveným pomocí XRF, obr. 48.



Obr. 47 EPR spektra řady *meta&di*.

Z obr. 48 je patrné, že k nejmenší redukci během syntézy došlo u řady *di*, kde se zároveň míra redukce s rostoucím obsahem molybdenu pozvolna snižovala. Odchylka reálného složení od formálního je u této řady také nejnižší. U řady skel *meta&di* je redukce molybdenu již o trochu vyšší, s tím rozdílem, že míra redukce s rostoucím obsahem molybdenu roste. K nejvyšší míře redukce dochází u skel řady *meta*, kde se obsah Mo^{V} zvyšuje z 5 na 13 % s rostoucím obsahem molybdenu. U této řady dochází k nejvýraznější odchylce od formálního složení skel. Tyto výsledky mají zásadní význam, protože dovolují stanovit množství kyslíku, oxidovaného a uvolněného z reakční směsi během redukce molybdenu. Substechiometrie kyslíku není velká, ale zároveň ji nelze zanedbat, aby byl výsledný chemický model co nejbližší skutečnosti.

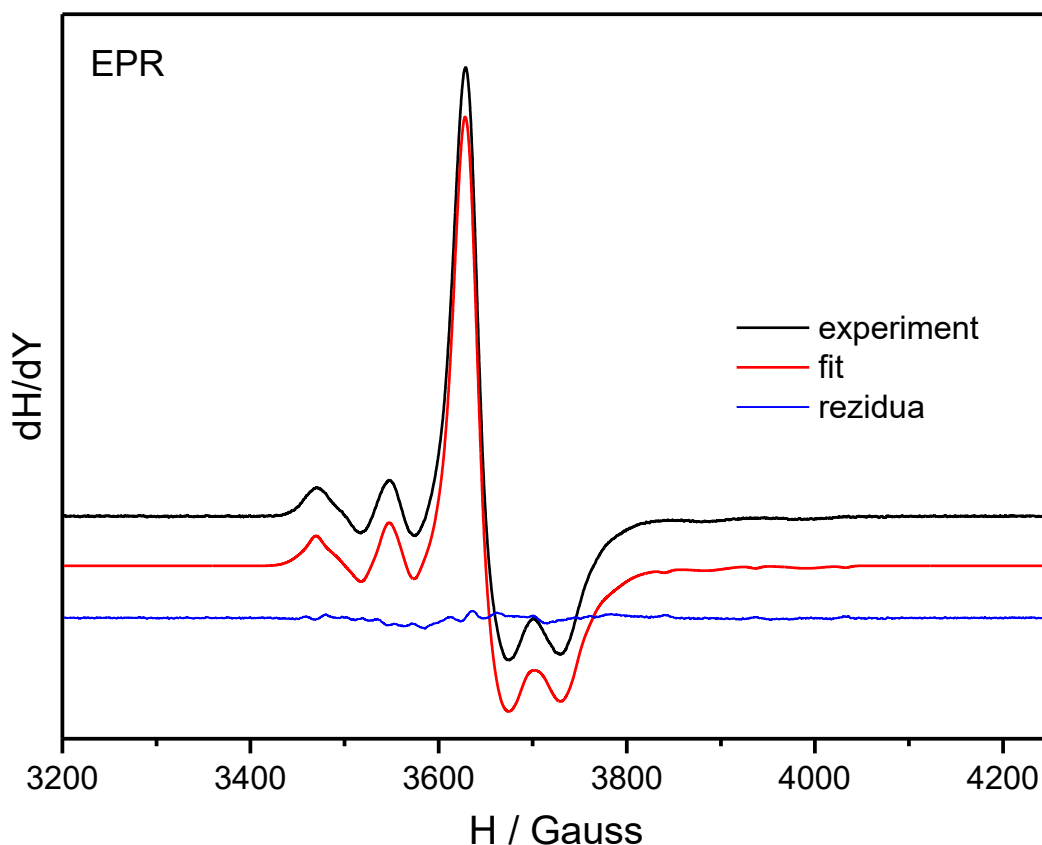


Obr. 48 Relativní zastoupení Mo^V u všech skelných řad.

Kromě výše uvedené kvantitativní analýzy lze pomocí EPR spektroskopie určit i koordinační polyedr paramagnetického Mo^V. Ten byl stanoven ze spektra skla s 1 mol. % MoO₃ (řada *meta&di*), který odpovídá 0,22 at. % molybdenu. V tomto případě s největší pravděpodobností nedochází ke spin-spinové interakci a získané spektrum tak může být považováno za spektrum izolované částice. Počítačová simulace daného spektra odhalila pouze jedno paramagnetické centrum, což znamená, že Mo^V vytváří pouze jeden typ komplexního kationtu, tedy jeden typ molybdenylu. Počítačová simulace experimentálního spektra je uvedena na obr. 49. Je potřeba připomenout, že výsledné EPR spektrum je složeno ze dvou spektrálních složek. Centrální linie představuje odezvu izotopů ⁹⁵Mo a ⁹⁷Mo, které jsou zastoupeny ze 74,5 % a mají nulový jaderný spin. K hyperjemnému štěpení spektra dochází vlivem izotopů ⁹⁴Mo a ⁹⁶Mo, které jsou zastoupeny z 24,5 % a mají jaderný spin I = 5/2.

Počítačová simulace vyhodnotila spektrální parametry: $g_x = 1,92307$, $g_y = 1,93762$, $g_z = 1,88239$, $A_x = 47,9$ G, $A_y = 49,3$ G, $A_z = 103,9$ G. Hodnoty obou parametrů ukazují v prvním

přiblížení na koordinační polyedr molybdenu s axiální symetrií, s největší pravděpodobností tetragonální bipyramidu. Nicméně, mírně rozdílné hodnoty g a A v rovině xy ukazují na deformaci v dané rovině a tedy na další snížení symetrie koordinačního polyedru. V závěru lze tedy říct, že Mo^{V} ve studovaných sklech vytváří molybdenyl MoO_2^+ a to v míře odpovídající zredukovanému množství molybdenu. Jak již bylo uvedeno v kap. 4.2.3, tento molybdenyl má dva vlastní kyslíky v ose z , $(\text{O}=\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O})^+$, a k fosforečnanovým jednotkám je v rovině xy prostřednictvím čtyř kovalentních koordinačních vazeb. Pokud jde o rozdílné hodnoty hyperjemné konstanty štěpení, podstatně vyšší hodnota A_z ve srovnání s A_x a A_y naznačuje výrazně vyšší lokalizaci elektronové hustoty na Mo ve směru osy z .



Obr. 49 Počítačová simulace spektra s 1 mol. % MoO_3 .

Zároveň i zde jako v kap. 4.2.3 platí, že nepárový elektron je plně lokalizován na ne vazebném molekulovém orbitalu komplexního kationtu a tvar koordinačního polyedru je tedy

nezávislý na oxidačním stavu molybdenu. Lze tedy reálně předpokládat, že tvar koordinačního polyedru pro Mo^{VI} bude s největší pravděpodobností stejný.

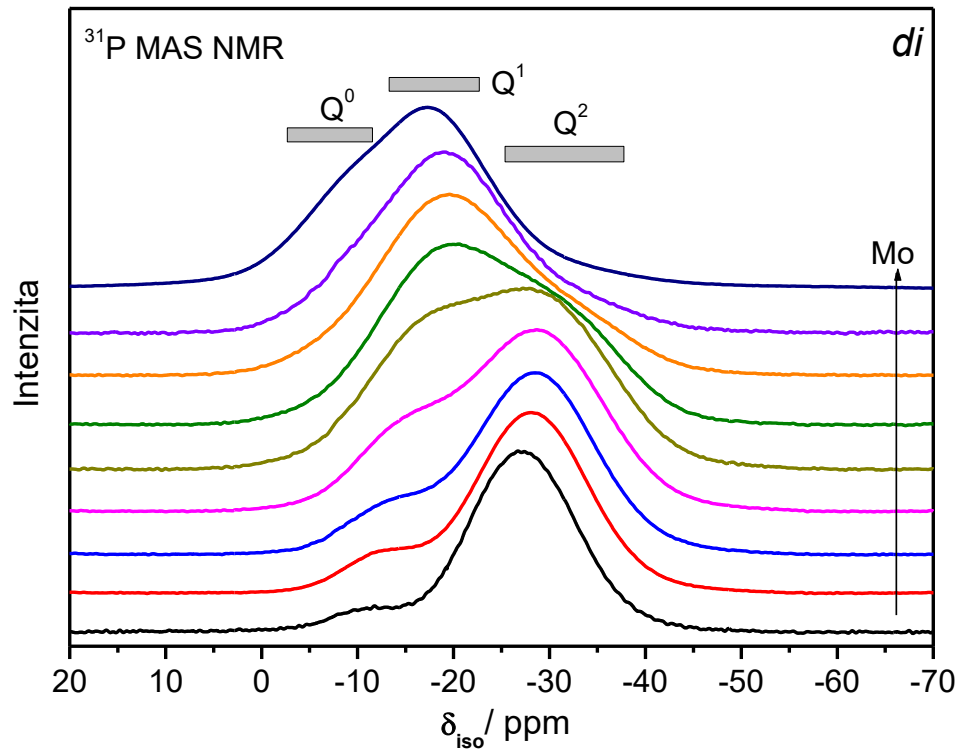
4.3.4 ^{31}P MAS NMR spektroskopie

^{31}P MAS NMR spektroskopii byla stanovena jak kvalitativní, tak kvantitativní analýza fosforečnanových strukturních jednotek skel v rámci všech tří řad. Spektra všech řad jsou uvedena na obr. 50, 52 a 54. Všechna spektra byla rozložena na jednotlivé pásy a následně byl stanoven relativní obsah strukturních jednotek Q^n . Ty byly dále přepočteny na fosforečnanové aniontové jednotky, kde difosforečnany představují $2\cdot\text{Q}^1$. Převedení Q^n jednotek na meta-, di- a ortofosforečnany je výhodnější při pozdějším vyhodnocování struktury a vlastností z chemického hlediska. Kompoziční závislosti fosforečnanových aniontů jsou uvedeny na obr. 51, 53 a 55.

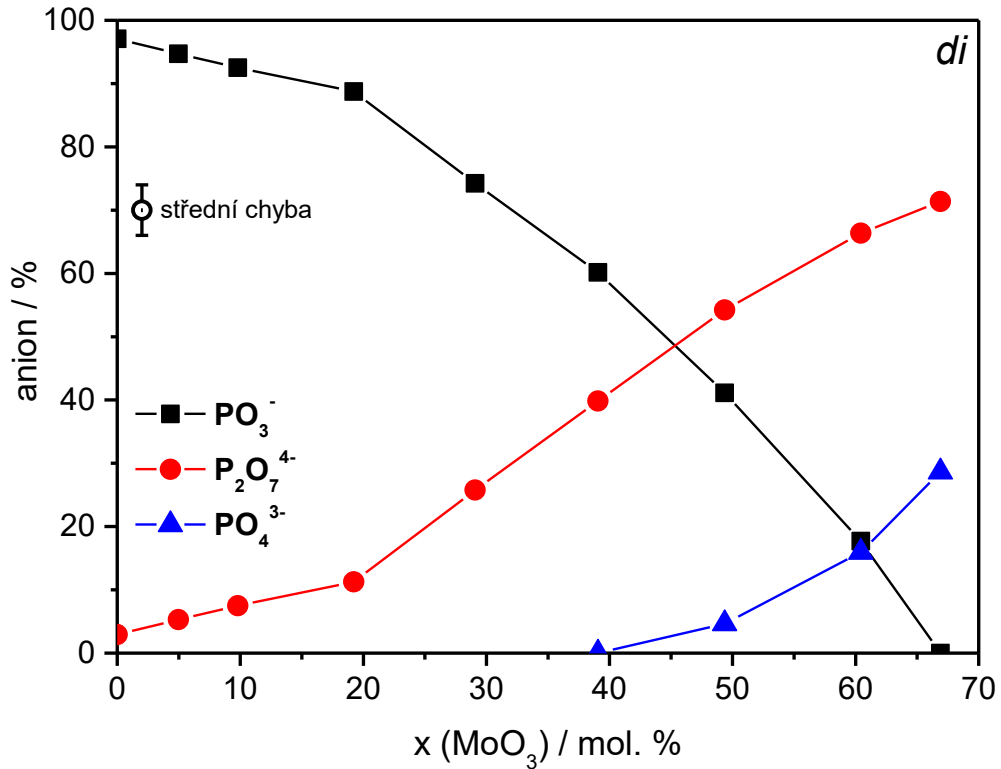
Prvním spektrem u každé série je vždy metafosforečnan vápenatý, který má dominantní pás u - 27 ppm odpovídající metafosforečnanovým strukturním jednotkám Q^2 . Pás při -10,5 ppm ukazuje na malou přítomnost Q^1 strukturních jednotek ($\sim 3\%$). V porovnání se spektrem metafosforečnanu vápenatého se maxima všech pásů u spekter s rostoucím obsahem molybdenu posouvají do oblasti vyšších magnetických polí, což je způsobené zesilujícím stíněním elektronovým oblakem molybdenu.

Spektra řady *di* zřetelně ukazují na výraznou změnu ve struktuře fosforečnanových skel, způsobenou rostoucím obsahem molybdenu. Je zde zřetelný přechod z metafosforečnanové sítě na difosforečnanovou, viz obr. 50. S narůstajícím obsahem molybdenu a klesajícím obsahem fosforu se snižuje intenzita pásu odpovídajícího metafosforečnanům, naopak intenzita pásu charakteristického pro difosforečnany (-11 ppm) postupně narůstá. To způsobuje posun maxima obalové křivky pásu k -17 ppm. Ve spektru skla s nejvyšším obsahem MoO_3 , se objevuje pás při -7 ppm, který odpovídá strukturním jednotkám Q^0 .

Na obr. 51 je graf kompoziční závislosti fosforečnanových strukturních jednotek. Je zde patrné, že s přibývajícím obsahem molybdenu obsah metafosforečnanů výrazně klesá, naopak obsah difosforečnanů roste až do $x \sim 40$, od kterého se již stává dominantním. Zlom u $x = 20$, který se objevuje na obou kompozičních závislostech, bude vysvětlen později. V řadě *di* zároveň u posledních dvou skel roste obsah ortofosforečnanů na úkor difosforečnanů.

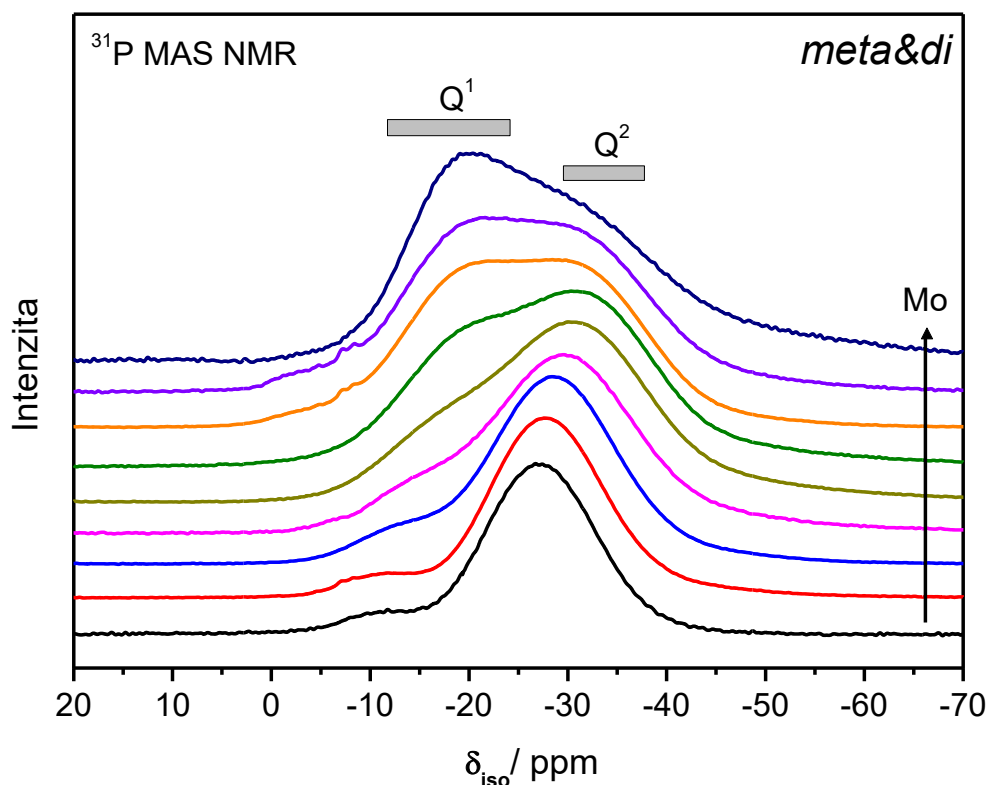


Obr. 50 ³¹P MAS NMR spektra skelné řady *di*.



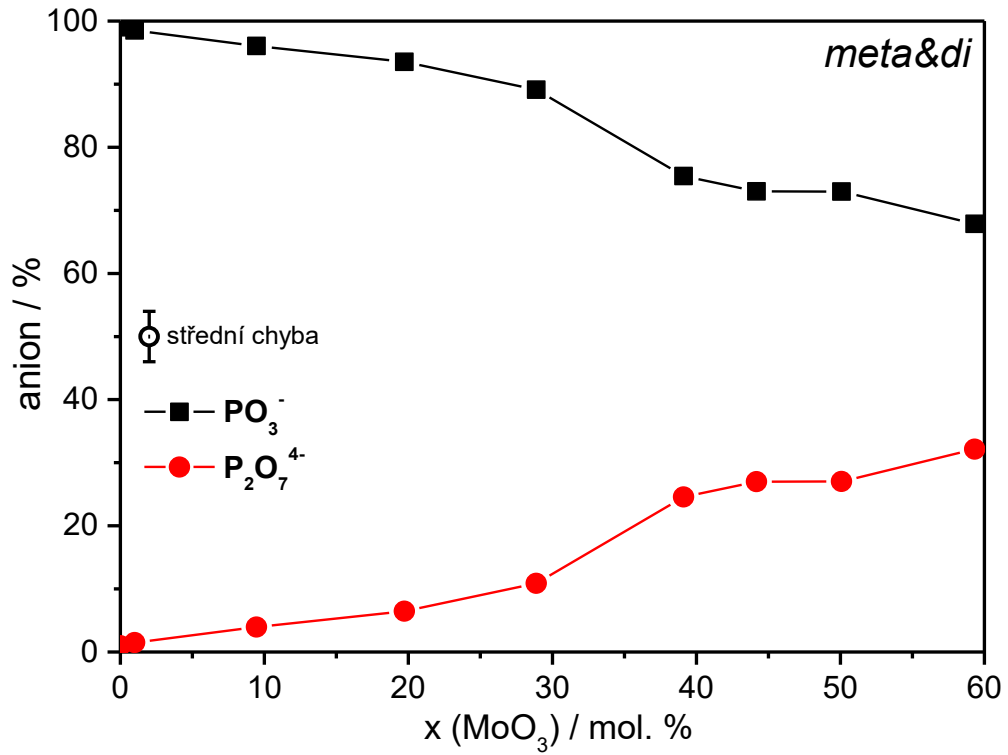
Obr. 51 Kompoziční závislost fosforečnanových strukturních jednotek skelné řady *di*.

U skel řady *meta&di* se maxima obalových křivek s rostoucím obsahem molybdenu posouvají od -27 ppm k -19 ppm, obr. 52. Nabývají tedy podobných hodnot jako u řady *di*. Z kompoziční závislosti fosforečnanových strukturních jednotek však vyplývá, že metafosforečnany přetrvávají jako dominantní jednotka v celém rozsahu kompoziční řady. Obsah difosforečnanů výrazněji narůstá na úkor metafosforečnanů od skla s $x = 30$, obr. 53.

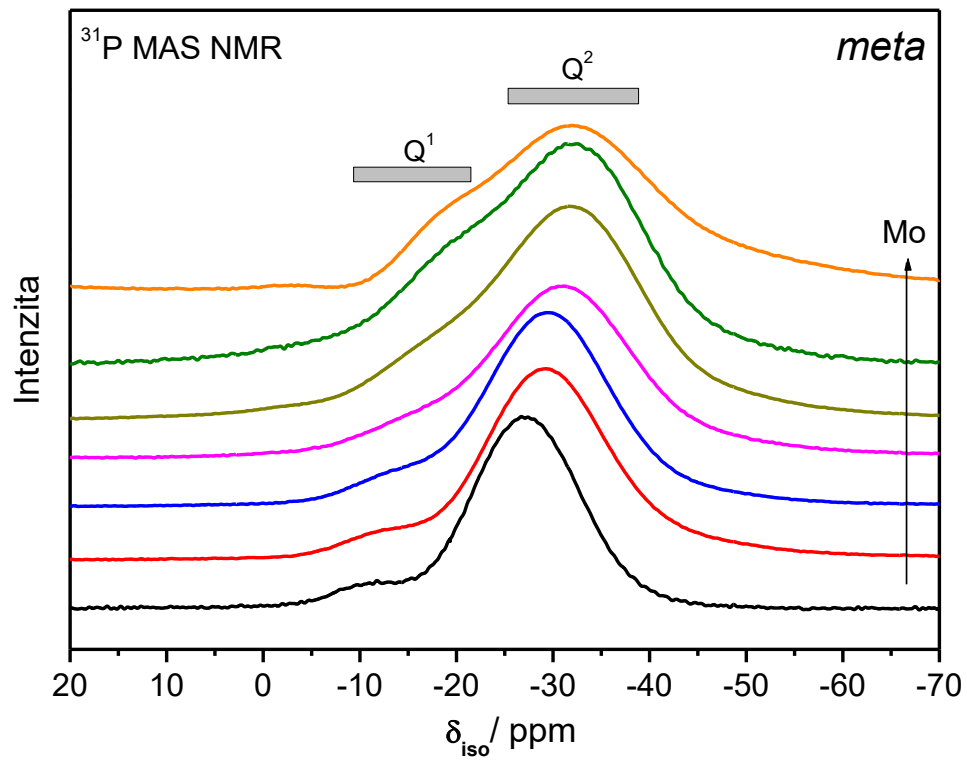


Obr. 52 ^{31}P MAS NMR spektra skelné řady *meta&di*.

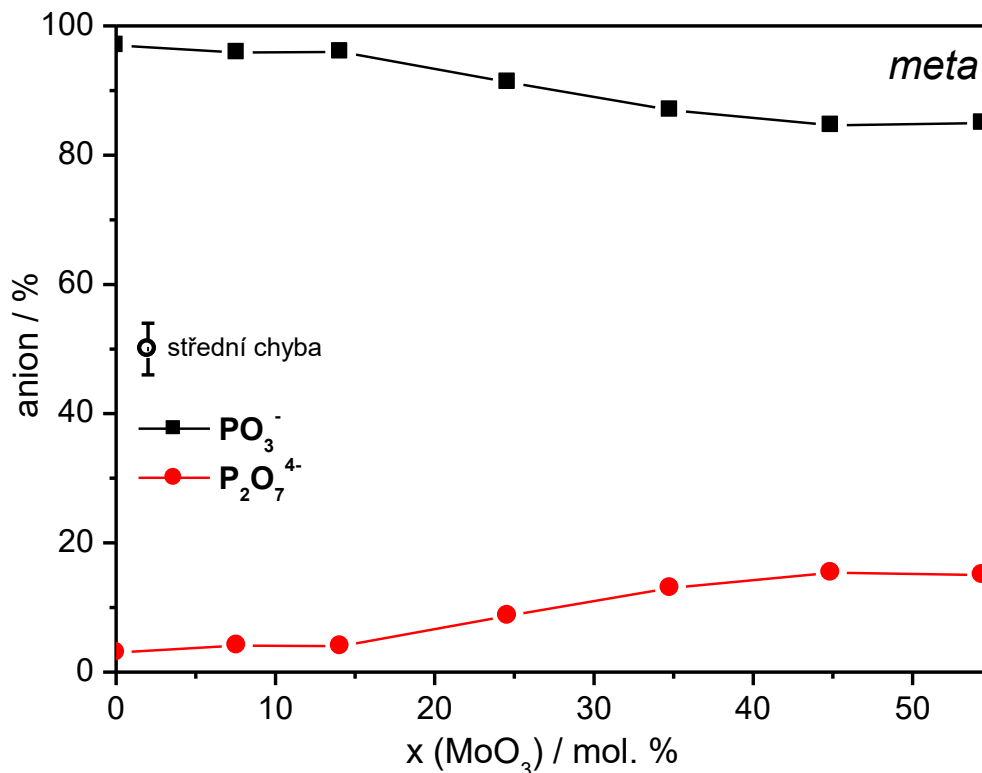
Řada *meta* byla navržena tak, aby byla metafosforečnanová struktura zachována v celém kompozičním rozsahu, tedy $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \rightarrow \text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$. Z NMR spekter je patrné, že metafosforečnanová struktura je skutečně dominantní v celém rozsahu skel, obr. 54. Obsah difosforečnanů mírně roste od skla s $x \sim 20$, obsah metafosforečnanů úměrně vůči tomu klesá, obr. 55.



Obr. 53 Kompoziční závislost fosforečnanových strukturálních jednotek skelné řady *meta&di*.



Obr. 54 ³¹P MAS NMR spektra skelné řady *meta*.



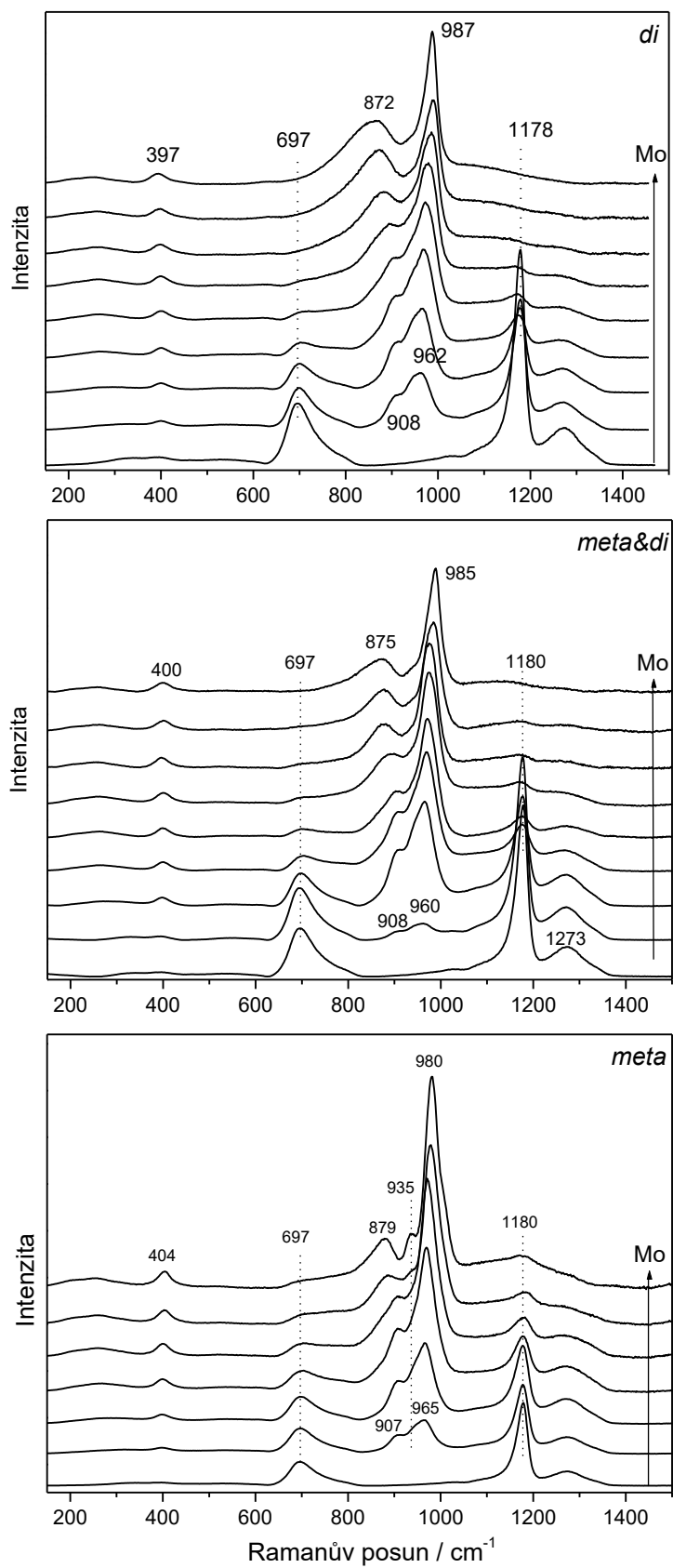
Obr. 55 Kompoziční závislost fosforečnanových strukturálních jednotek skelné řady *meta*.

4.3.5 Ramanova spektroskopie

Ramanovou spektroskopií byly získány doplňující informace k výsledkům z ³¹P MAS NMR o aniontové části skel a zároveň byly poskytnuty nové informace o kationtové části skel.

Jak bylo popsáno v kap. 4.2.5, vibrace difosforečnanů, ortofosforečnanů a strukturálních jednotek s molybdenem se navzájem překrývají (850–1000 cm⁻¹). Zároveň vyšší polarizovatelnost vazby Mo-O než u vazby P-O způsobuje snížení intenzity pásů fosforečnanových jednotek, což znesnadňuje spektrální analýzu a zcela znemožňuje kvantitativní analýzu.

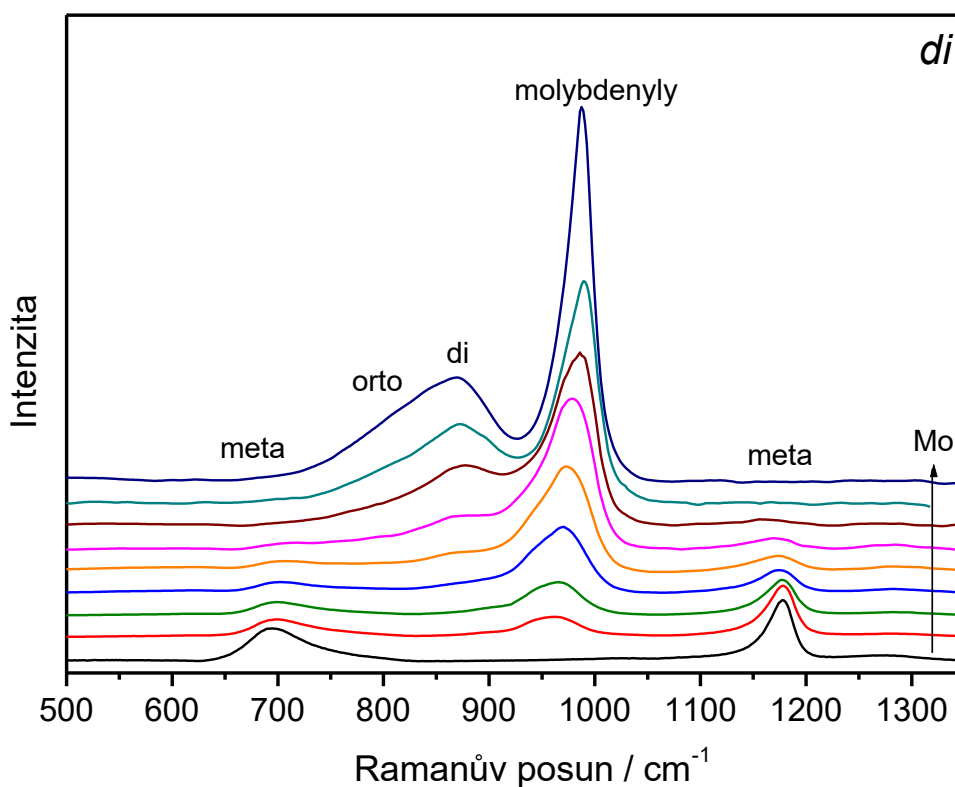
Podobně jako u binárních skel (kap. 4.2.5), mají redukovaná spektra tří ternárních řad podobný charakter, obr. 56, a proto byla pro získání podstatných informací použita spektra polarizovaných vibrací, obr. 57-59.



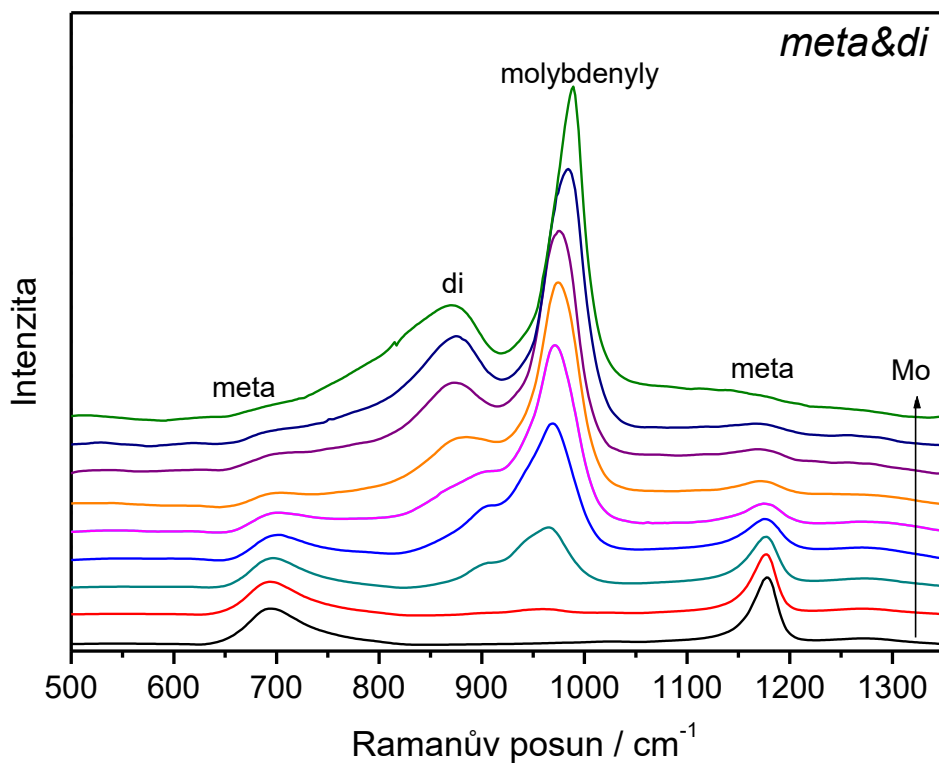
Obr. 56 Ramanova spektra tří ternárních skelných řad.

Spektra každé kompoziční řady začínají spektrem metafosforečnanu vápenatého, tedy $x = 0$. Jsou zde patrné dva silné pásy při vibracích 697 a 1178 cm^{-1} , které odpovídají symetrickým valenčním vibracím můstkových a nemůstkových kyslíků u Q^2 strukturních jednotek.

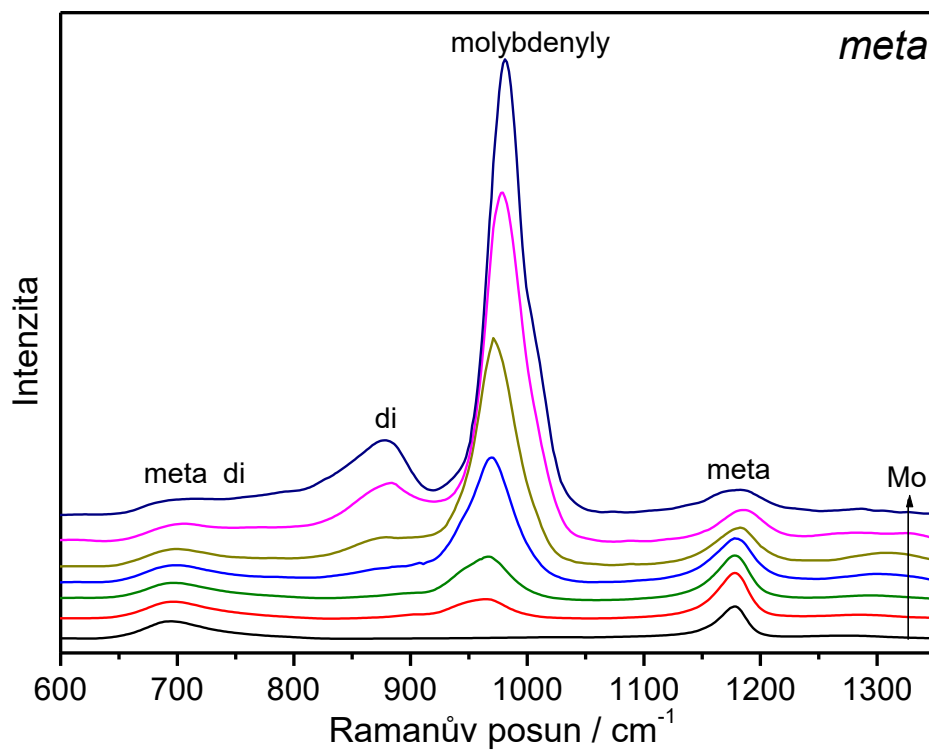
Je možné říct, že celkový charakter spekter u každé řady odpovídá výsledkům z ^{31}P MAS NMR. U skel řady *di* vibrace metafosforečnanových jednotek postupně ubývají se zvyšujícím se obsahem molybdeny, zatímco u řad *meta&di* a *meta* pásy odpovídající vibracím metafosforečnanů přetrvávají v celém rozsahu skel, přičemž je potřeba mít na paměti, že jejich intenzita je potlačena díky vysoké polarizovatelnosti vazby Mo-O, obr. 57-59. Ve spektrech skel všech tří řad se spolu s rostoucím obsahem molybdeny pás můstkových kyslíků rozšiřuje směrem k vyšším vlnočtům. To je způsobeno tím, že se ve spektrech objevuje pás u 760 cm^{-1} odpovídající můstkovým kyslíkům v difosforečnanových jednotkách, jehož intenzita roste s rostoucím obsahem molybdeny.



Obr. 57 Ramanova spektra polarizovaných vibrací skelné řady *di*.



Obr. 58 Ramanova spektra polarizovaných vibrací skelné řady *meta&di*.



Obr. 59 Ramanova spektra polarizovaných vibrací skelné řady *meta*.

Ze spekter skel všech řad je patrné, že i malé množství MoO_3 má významný vliv na tvar původní obalové křivky spektra metafosforečnanů. Zatímco intenzita vibrací metafosforečnanových strukturních jednotek Q^2 se snížila, v oblasti $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se objevil široký pás. S rostoucím obsahem Mo se tento pás postupně stává dominantním a jeho maximum se posouvá z 960 cm^{-1} na $\sim 985\text{ cm}^{-1}$. Lze tedy usuzovat, že pro všechny kompoziční řady molybden vytváří stejné strukturní jednotky. Pásky v této oblasti jsou obvykle přiřazovány vibracím vazby $\text{Mo} = \text{O}$, bude se tedy jednat o nějaký typ molybdenylu. Z výsledků Ramanovy spektroskopie získané [33] byly ve spektrech krystalického di- a metafosforečnanu molybdenylu, $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$, nalezeny pásy při 975 a 985 cm^{-1} a lze tak usuzovat, že se ve struktuře studovaných skel objevuje především MoO_2^{2+} . To dobře koresponduje s výsledky získanými z EPR spektroskopie.

Ve všech řadách se ve spektrech s vyšším obsahem molybdeny objevuje významný pás při 880 cm^{-1} , jehož intenzita se zvyšuje s rostoucím obsahem difosforečnanů ve fosforečnanové skelné struktuře. Nejvíce patrné je to u skel s $x = 60$ a $66,7$ v řadě di, kde je elektronegativní část skel tvořena převážně difosforečnany. Z tohoto důvodu může být zmíněný pás přiřazen vibracím v difosforečnanových strukturních jednotkách, viz kap. 4.2.5. V literatuře je tento pás nejčastěji přiřazen vibracím vazby Mo-O v tetraedrickém molybdenanu MoO_4^{2-} [25,76]. Nicméně z chemického pohledu je třeba si uvědomit, že syntéza fosforečnanových skel je obecně založena na reakcích probíhajících v kyselém prostředí, ať už jde o použití kyseliny fosforečné anebo její kyselé soli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. V kyselém prostředí molybden preferuje tvorbu kationtu výsledné sloučeniny, vznik molybdenanu je z chemického pohledu velmi nepravděpodobný. Molybden obsažený v molybdenanech je navíc výhradně šestimocný, a proto by taková skla musela být bezbarvá. Proti tvorbě molybdenanu ve struktuře připravených skel hovoří také bilance kyslíku. Molybdenan potřebuje čtyři vlastní kyslíky, které již z hlediska stechiometrie nemůže sdílet s jinými strukturními jednotkami jako jsou fosforečnany. Molybdenyl má pouze jeden nebo dva vlastní kyslíky a váže se na ostatní čtyři kyslíky náležející fosforečnanovým strukturním jednotkám a tato skutečnost více odpovídá pozorované kyslíkové bilanci ve všech studovaných řadách. Autoři článku [33] zjistili ve fosforečnanových sklech s vyšším obsahem molybdeny pás při 869 cm^{-1} a na základě podobných pásů ve spektru krystalického difosforečnanu molybdenylu, $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$, jej označili za indikátor přítomnosti difosforečnanu molybdenylu ve struktuře skel. Tyto výsledky podporují doposud zjištěné výsledky v této práci, ve všech třech řadách se s rostoucí

koncentrací Mo zvyšuje obsah strukturních jednotek Q^1 . V případě série *di* vykazují spektra skel s nejvyšším obsahem Mo ($x > 40$) rozšíření tohoto pásu v oblasti nižších energií, což odpovídá symetrické valenční vibraci A1 tetraedrické strukturní jednotky Q^0 [75].

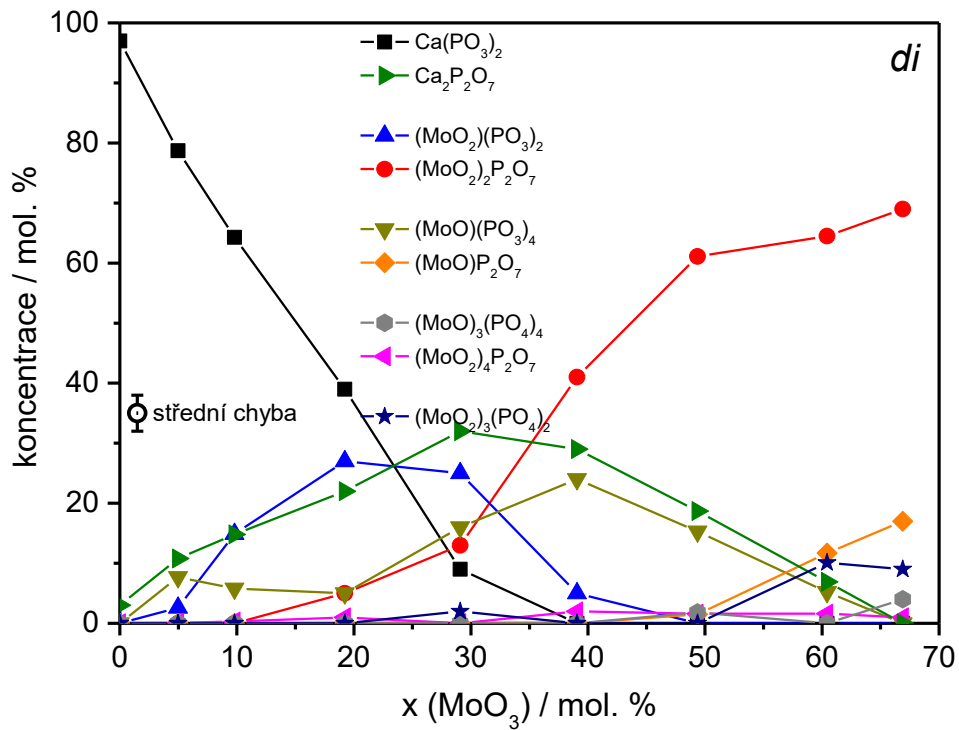
4.3.6 Chemický model

Z výše uvedených výsledků byly opět získány všechny potřebné informace k vytvoření chemického modelu, který odráží změny v chemickém složení skel probíhající během vysokoteplotní syntézy.

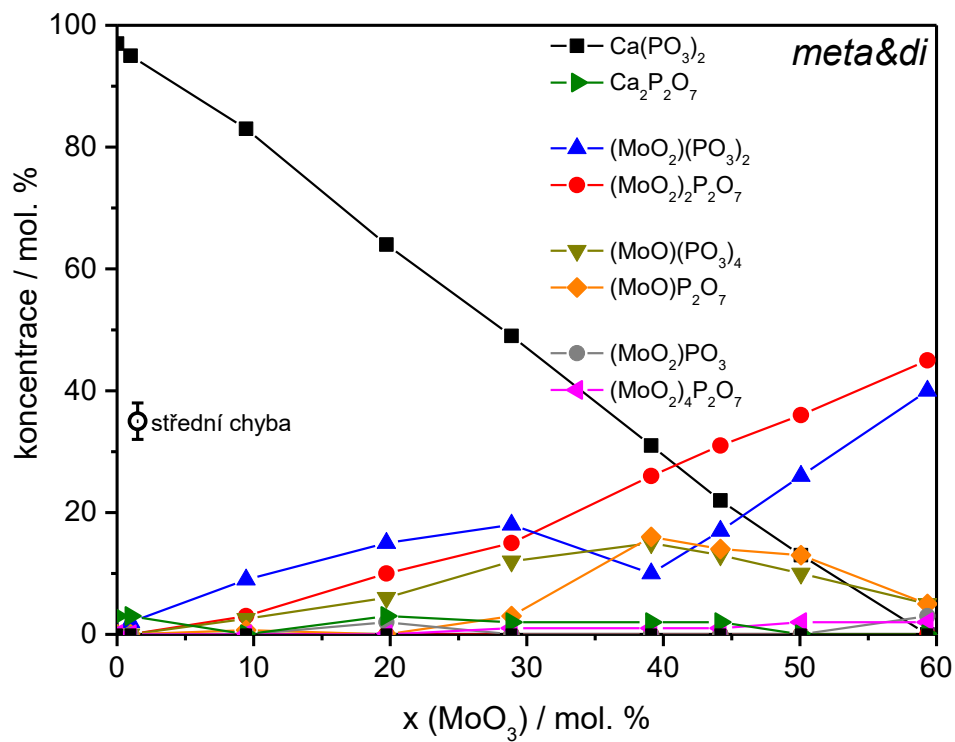
Shrneme-li doposud získané výsledky, tak XRF spektroskopie poskytla informace o skutečném složení jednotlivých skel a EPR spektroskopie poskytla informace o míře redukce Mo^{VI} na Mo^V . ^{31}P MAS NMR umožnila získat nejen kvalitativní, ale také kvantitativní informace o změnách fosforečnanové sítě, ke kterým dochází v důsledku zvyšující se koncentrace molybdenu. Tyto změny se projevují také v Ramanových spektrech. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací Mo dochází ve všech třech řadách k nárůstu obsahu strukturních jednotek Q^1 , tedy difosforečnanů na úkor jednotek Q^2 , viz obr. 51, 53 a 55. Nejvíce byl tento nárůst patrný u skel řady *di*, kde při nejvyšších koncentracích Mo klesá obsah metafosforečnanů na nulu a aniontová část skelné sítě je pak tvořena di- a ortofosforečnany. V případě sérií *meta* a *meta&di* převažuje metafosforečnanová struktura v celém kompozičním rozsahu.

Jak již bylo uvedeno, molybden se do struktury studovaných skel vestavuje pouze ve formě komplexních kationtů, molybdenylů, a nemůže vytvářet aniony, tedy molybdenany. Vytvořením chemického modelu, podle postupu uvedeném v kap. 4.1., bylo možné určit, které ze čtyř molybdenylů ve skle daného složení vznikají. V rámci možné chyby výpočtu bylo zjištěno, že molybdenyl MoO^{3+} se ve studovaných skelných systémech nevyskytuje.

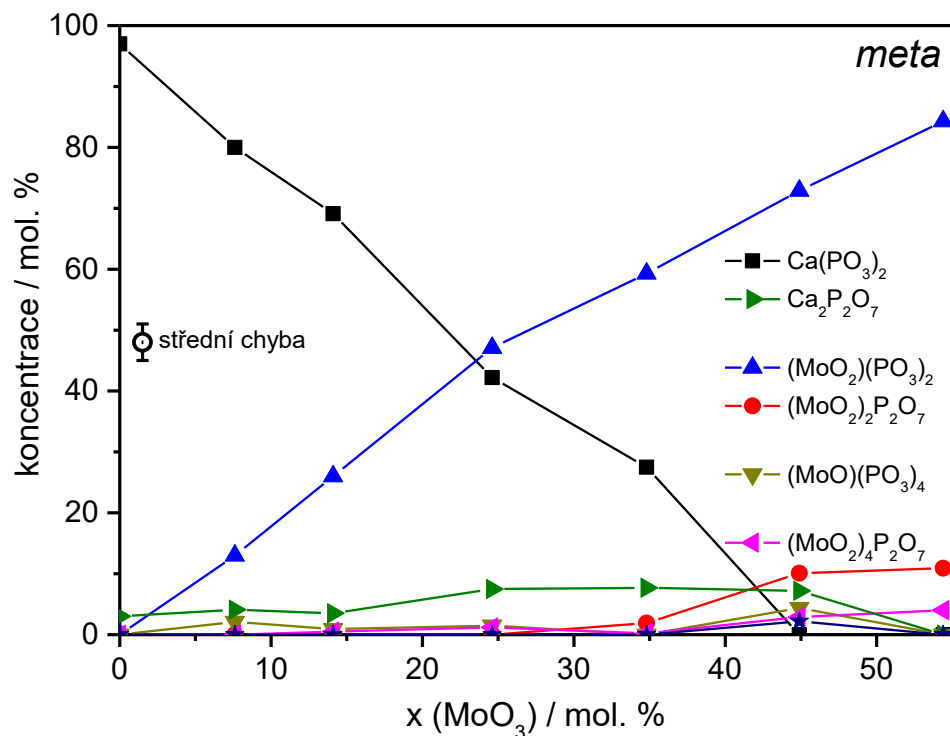
Výsledné chemické modely pro všechny tři řady jsou na obr. 60-62. Na jejich základě je jasné, že s rostoucím obsahem molybdenu se ve struktuře skel všech řad snižuje podíl výchozího metafosforečnanu vápenatého a vzhledem k variabilitě možných molybdenylů postupně začínají převažovat meta- a difosforečnany molybdenylů s centrálním atomem Mo^{VI} . Naopak molybdenyly Mo^V jsou ve struktuře skel zastoupeny pouze minoritně. Chemické složení je tedy kromě vápníku řízeno i neredukovaným molybdenem Mo^{VI} v molybdenylech MoO_2^{2+} a MoO^{4+} , jejichž poměr závisí na složení aniontové části.



Obr. 60 Chemický model skelné řady *di*.



Obr. 61 Chemický model skelné řady *meta&di*.



Obr. 62 Chemický model skelné řady *meta*.

Chemický model skel řady *di* je na obr. 60. Jedná se o řadu skel, kde s rostoucím obsahem molybdenu klesá koncentrace fosforu a metafosforečnanová síť tedy přechází na difosforečnanovou. Z modelu vyplývá, že kompoziční závislost složení lze rozdělit na dvě oblasti s hranicí $x \sim 30$. V první oblasti je složení skel řízeno především obsahem metafosforečnanu vápenatého $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, jehož koncentrace se zvyšujícím se obsahem molybdenu klesá a je postupně nahrazován metafosforečnanem molybdenylu $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ a difosforečnanem vápenatým $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ve druhé oblasti, pro $x > 30$ se začíná výrazně uplatňovat schopnost molybdenu tvořit více oxokationtů a chemická složení skel se stávají komplikovanější. Obsah fosforečnanů vápenatých dále klesá a převažující sloučeninou se stává difosforečnan molybdenylu, $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vedle něj se objevuje sloučenina $(\text{MoO})(\text{PO}_3)_4$, jejíž koncentrace s klesajícím obsahem fosforu monotónně klesá. Pro $x > 50$, tedy pro skla s obsahem fosforu blízkým se difosforečnanu dvojmocného kationtu, se začne výrazně uplatňovat rovnováha $\text{Q}^1\text{-Q}^1 \leftrightarrow 2\text{Q}^0$ a ve skle narůstá koncentrace ortofosforečnanu $(\text{MoO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$.

Chemický model pro skla řady *meta&di* je na obr. 61. Tato řada vychází z metafosforečnanu a obsah fosforu je postupně snižován tak, aby bylo dosaženo stejných

koncových koncentrací metafosforečnanu a difosforečnanu dvojmocných kationtů. Vápník je v celé řadě vázán pouze do metafosforečnanu vápenatého, takže jeho koncentrace prakticky lineárně klesá. Zbývající fosfor je vázán jako směs metafosforečnanů a difosforečnanů různých molybdenylů, jejichž koncentrace roste a převažujícím oxokationem se postupně stává dvojmocný molybdenyl. To vede k tomu, že poslední sklo řady je v převažující míře tvořeno prakticky ekvimolární směsí metafosforečnanu a difosforečnanu molybdenylu(2+), $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ a $(\text{MoO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

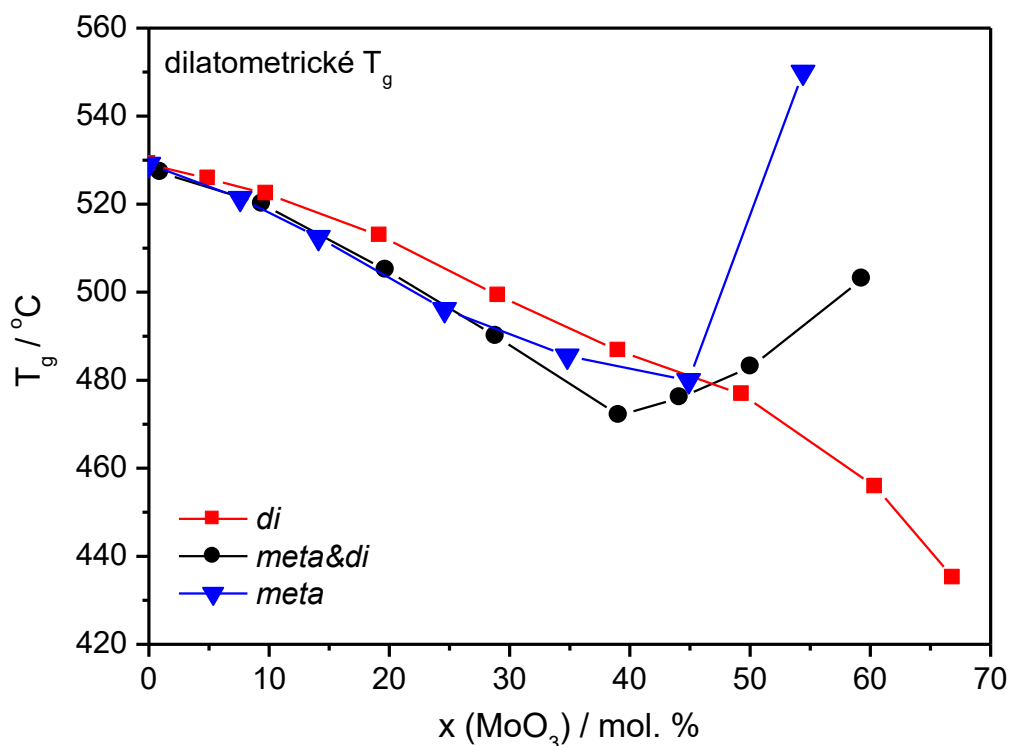
Řada *meta* je koncipována tak, aby pro dvojmocný kation zůstala fosforečnanová síť tvořena v celém rozsahu metafosforečnany. Chemický model řady *meta* ukazuje, že bylo tohoto předpokladu v podstatě dosaženo, obr. 62. Přítomnost difosforečnanů je u těchto skel dána chemickou rovnováhou $2\text{Q}^2 \leftrightarrow \text{Q}^1-\text{Q}^1$. Z chemického modelu vyplývá ještě jedna zajímavá informace a to, že uvedená chemická rovnováha pro fosforečnany molybdenylu(2+) ve srovnání s fosforečnany vápenatými je vlivem molybdenylu více posunuta ve prospěch difosforečnanů na dvě oblasti složení s hranicí přibližně u $x = 25$, obr. 62. Závislost složení jednotek Q^n ukazuje, že metafosforečnany jsou dominantní v celém kompozičním rozsahu, viz obr. 55. Kationty Ca^{2+} jsou z velké části nahrazovány MoO_2^{2+} , přičemž oba tyto ionty jsou převážně vázány na metafosforečnany. Dvojmocné kationty jsou v tomto systému klíčové, molybdenyl MoO_4^{4+} se zde prakticky netvoří. Nad zmíněnou hranicí pro $x > 25$ se $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$ stává dominantní sloučeninou, ale je zřejmé, že směrnice jeho kompoziční závislosti se mírně mění. To lze vysvětlit tím, že v důsledku rovnováhy $2\text{Q}^2 \leftrightarrow \text{Q}^1-\text{Q}^1$ vzniká ve sklech při vyšších koncentracích molybdeny také nezanedbatelné množství difosforečnanu $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ a to na úkor zmíněného metafosforečnanu. Z toho vyplývá, že rovnováha pro Ca^{2+} a pro MoO_2^{2+} se mírně liší a je zřejmé, že molybdenyl způsobuje posun rovnováhy směrem k difosforečnanům. Přesto je však v tomto systému metafosforečnan dvojmocného kationtu rozhodující sloučeninou v celém kompozičním rozsahu.

Pro všechny systémy lze konstatovat, že tvorba aniontů je řízena chemickým složením sklotvorné taveniny, ale rozhodujícími kationty jsou Ca^{2+} a MoO_2^{2+} .

4.3.7 Termická analýza

Pomocí termomechanické analýzy (TMA) byla změřena teplota skelného přechodu, T_g , a koeficient teplotní roztažnosti, α , které patří mezi základní termoanalytické charakteristiky popisující vlastnosti skel. Jejich kompoziční závislosti jsou uvedeny na obr. 63 a 64.

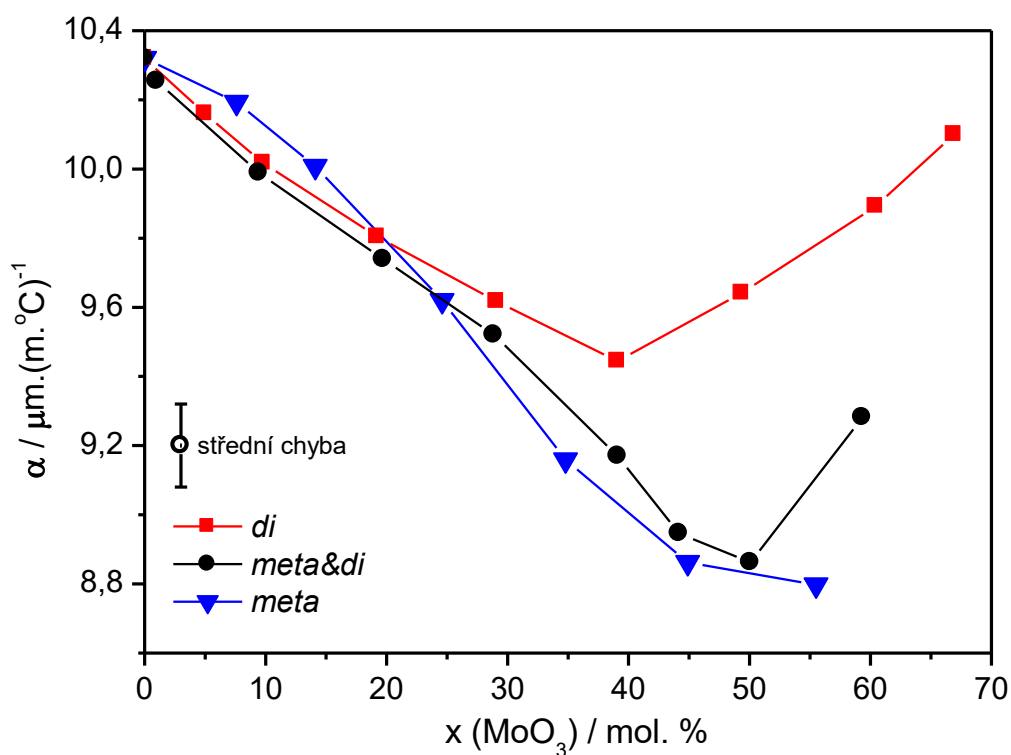
Z obr. 63 je patrné, že v případě řady *di* klesá T_g rostoucím obsahem molybdenu v celém rozsahu skel a na této kompoziční závislosti je možné nalézt dvě oblasti, pro $0 < x < 50$ a pro $x > 50$. V případě řady *meta&di* je na kompoziční závislosti T_g jasně patrný zlom při $x \sim 40$ a u řady *meta* je u kompoziční závislosti T_g patrný nejprve pokles pro skla obsahující vápník, avšak u posledního binárního skla dochází k výraznému nárůstu hodnoty T_g a to se může se jevit jako zvláštní. Tento strmý nárůst T_g byl však ověřen další nezávislou technikou, StepScan DSC.



Obr. 63 Kompoziční závislost teploty skelného přechodu T_g pro všechny tři řady skel.

Je zřejmé, že ve většině studovaných skel způsobuje molybden snížení interakcí ve struktuře skla, což se projevuje snížením T_g . Výjimkou jsou skla s $x > 40$ v řadě *meta&di* a poslední sklo v řadě *meta*, kde se naopak v důsledku růstu T_g zdá být struktura více provázaná.

Kompoziční závislosti α uvedené na obr. 64 jsou mírně překvapivé. Závislost α u řady *di* ve srovnání s monotónním poklesem T_g vykazuje zlom při $x \sim 40$. Naproti tomu řada *meta&di* vykazuje zlom u závislosti T_g , zatímco hodnota α klesá s rostoucí koncentrací molybdenu s výjimkou posledního binárního molybdenyl-fosforečnanového skla. V případě řady *meta* se kompoziční závislost α snižuje s rostoucím obsahem molybdenu v celém rozsahu skel. Je třeba poznamenat, že změna α v rámci všech řad není výrazná, rozdílné hodnoty se pohybují zhruba v rozsahu jednoho řádu, obr. 64.



Obr. 64 Kompoziční závislosti koeficientu teplotní roztažnosti α pro všechny tři řady skel.

Je zřejmé, že fyzikálně-chemické vlastnosti závisí na chemickém složení skel, a získané chemické modely lze proto použít k vysvětlení experimentálně získaných kompozičních závislostí měřených veličin. Při hodnocení vlastností na základě výsledků z ³¹P MAS NMR a vytvořeného chemického modelu je třeba mít na paměti, že sklo není jen směs oxidů, ale komplikovaný systém sloučenin, které se navzájem ovlivňují, vytvoření detailního popisu tohoto chování je ale obtížné. Zde uvedený semikvantitativní pohled na studovaná skla však dobře koreluje s experimentálně zjištěnými závislostmi obou termoanalytických charakteristik.

Jak již bylo řečeno v kap. 4.2.7, hodnota T_g stanovená pomocí TMA odpovídá nízkoteplotnímu počátku oblasti skelného přechodu. Zároveň v uvedené kapitole bylo vysvětleno, že vzhledem k nižším teplotám, a tedy i nízkým tepelným energiím, by při vysvětlení teploty skelného přechodu mělo být bráno v potaz pouze působení slabých interakcí.

Na základě studia binárních skel bylo možné učinit několik závěrů související se vztahem mezi chemickým složením a teplotou skelného přechodu. Bylo zjištěno, že hodnota T_g roste spolu s rostoucím obsahem metafosforečnanů ve struktuře skla. To lze vysvětlit právě již zmíněnou úvahou, že metafosforečnany se jako anorganické polymery mohou slabými interakcemi propojovat do větších klastrů, což ve výsledku zpevňuje strukturu skla. Je možné si představit, že k pohybu velkých klastrů je potřebná vyšší energie. Naopak, pokud se zvýšil podíl difosforečnanů na úkor metafosforečnanů, hodnota T_g klesla. To je způsobeno tím, že difosforečnany jsou pouze dimery, struktura je tedy méně propojená a k přeměně na taveninu je zapotřebí méně energie, což se projevuje nižšími hodnotami T_g . Ortofosforečnany, které nemají žádný vazebný potenciál, vyžadují k uvolnění ze struktury ještě méně energie, což způsobuje další pokles T_g . Kromě toho to jsou malé molekuly, které se velmi ochotně uspořádávají do pravidelných struktur, pokud se tedy ve struktuře skla objeví ve větší koncentraci, dochází ke krystalizaci.

Z tohoto hlediska lze alespoň částečně vysvětlit průběhy kompozičních závislostí T_g všech studovaných řad. Je třeba poznamenat, že všechny tři řady začínají skelným metafosforečnanem vápenatým. V důsledku toho jsou si všechny kompoziční závislosti při nízkém obsahu molybdenu velmi podobné. Až teprve s dostatečným nárůstem rozdílu mezi alkalickými a kyselými oxidy se změní celkové chemické složení z metafosforečnanu přes metafosforečnan-difosforečnan na difosforečnan a kompoziční závislosti hodnot T_g se začínají výrazněji lišit a jsou tak lépe interpretovatelné, obr. 63.

Řada *meta*, připravená formálně jako metafosforečnanová, je v podstatě hraniční řadou pro stabilní skla s vyšším obsahem fosforu. Z výsledků z NMR i z chemického modelu je zřejmé, že za změny v hodnotách T_g není odpovědný pouze poměr dvou nejvíce zastoupených sloučenin $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ a $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$. Z obr. 63 je patrné, že oba tyto metafosforečnany mají ze všech studovaných skel nejvyšší T_g a z těchto dvou skel má vyšší T_g metafosforečnan molybdenylu, což je v souladu s výše uvedenými závěry. Kompoziční závislost řady *meta* zároveň potvrdila podstatný vliv dimerního difosforečnanu vápenatého, který i při nízkých koncentracích, obr. 62,

výrazně snižuje teplotu skelného přechodu mezi metafosforečnanem vápenatým a metafosforečnanem molybdenylu, obr. 63.

Řada *di*, která je naopak hraniční pro stabilní skla s nízkým obsahem fosforu, obr. 63, také dobře koreluje s myšlenkou vycházející z výsledků z NMR a z chemického modelu. Při nízkém obsahu molybdenu převládá metafosforečnan vápenatý, který je zodpovědný za vysoké počáteční hodnoty T_g . Snižování obsahu polymerních metafosforečnanů vede nejen ke snížení počtu slabých interakcí, ale také k výraznému zvýšení koncentrace podstatně menších, a tedy pohyblivějších difosforečnanových dimerů, což má za následek pokles T_g . V důsledku chemické rovnováhy se s rostoucím obsahem difosforečnanů výrazně zvyšuje i koncentrace ortofosforečnanů, obr. 51 a 60. Tyto malé a snadno pohyblivé anionty způsobují výrazný pokles teploty skelného přechodu, obr. 63. Vzhledem k tomu, že ortofosforečnany nejsou sklotvorné, nemůže toto chování ovlivnit ani zvyšující se koncentrace molybdenylů.

V případě řady *meta&di* kationt Ca^{2+} preferuje vazbu na metafosforečnan v celém kompozičním rozsahu, obr. 61. To velmi pravděpodobně souvisí s možností molybdenu vytvářet hned několik molybdenylů, umožňujících dosáhnout většího počtu nekystalických, tedy neuspořádaných stavů, které zvýší entropii a tím při teplotách tání sníží Gibbsovu volnou energii a zvýší tak stabilitu sklotvorné taveniny. Výsledky z ^{31}P MAS NMR ukazují, že navzdory zvyšující se koncentraci molybdenu a tedy snižujícímu se obsahu fosforu jsou skla až do poloviny této řady převážně tvořena metafosforečnany, v druhé polovině řady obsah metafosforečnanů výrazně klesá a řada končí poměrem metafosforečnanů k difosforečnanům $\sim 2:1$, obr. 53. Ačkoli sklo této řady s nejvyšším obsahem molybdenu má poměr aniontů $2:1$, chemický model ukazuje, že poměr odpovídajících sloučenin s molybdenylem(2+) se blíží $1:1$. U skel s MoO_3 $x \geq 40$ dochází k lineárnímu nárůstu součtu molárních koncentrací obou sloučenin s molybdenylem(2+) až do konečné hodnoty ~ 85 mol. %. Tento nárůst způsobuje změnu v průběhu kompoziční závislosti T_g od 40 mol. % MoO_3 . Koncové sklo řady *meta&di* však nedosahuje tak vysoké hodnoty T_g jako koncové sklo u řady *meta*, které je tvořeno převážně polymerním metafosforečnanem $MoO_2(PO_3)_2$, obr. 63, a to pravděpodobně v důsledku vyšší koncentrace $(MoO_2)_2P_2O_7$ v této směsi. Z chemického modelu však vyplývá, že hlavní roli při vysvětlení rostoucích hodnot T_g hrají právě komplexní kationty, tj. molybdenyly.

Zatímco teplota skelného přechodu je spojena se slabými interakcemi a rozpadem struktury skla, což se projevuje například poklesem viskozity, koeficient tepelné roztažnosti α odráží

amplitudu vibrací ve struktuře, které závisí především na energiích vazeb obecně vyjádřených Morseovým potenciálem. Je třeba poznamenat, že experimentálně stanovený α pro sklo daného složení má izotropní charakter, a je tedy vyjádřením středního Morseova potenciálu, který vychází z jednotlivých potenciálů různých chemických vazeb ve skle. Ze stejného důvodu, jako v případě dilatometrické teploty skelného přechodu T_g , mají všechny tři kompoziční závislosti α při nižších koncentracích molybdeny podobné hodnoty, obr. 64. Postupný pokles α v této oblasti složení je způsoben tím, že kationt Ca^{2+} , který se váže na zpočátku dominantní metafosforečnanovou strukturu, viz obr. 51, 53 a 55, je postupně nahrazován molybdenylem(2+), který donor-akceptorovými interakcemi vytváří větší počet výrazně kovalentních vazeb. Jak lze očekávat, vzhledem k odlišnému průběhu skelného přechodu a teplotní roztažnosti nemá nízký obsah difosforečnanů v této oblasti měřitelný vliv na tepelnou roztažnost, na rozdíl od výše uvedeného vlivu na teplotu skelného přechodu.

V *meta* i *meta&di* řadách převládá v celém rozsahu složení metafosforečnanová struktura. S rostoucí koncentrací molybdenylů se struktura skel výrazně zpevňuje a koeficient teplotní roztažnosti α se tak snižuje. Zpomalení poklesu α u obou řad a nakonec otočení průběhu kompozičních závislostí u koncového skla řady *meta&di* lze vysvětlit rostoucí koncentrací difosforečnanů, obr. 61 a 62.

Naopak v řadě *di*, kde od $x > 40$ začínají ve fosforečnanové síti převládat nejen dimerní difosforečnany, ale objevují se zde i ortofosforečnany, se průběh kompoziční závislosti otáčí opačným směrem a α roste.

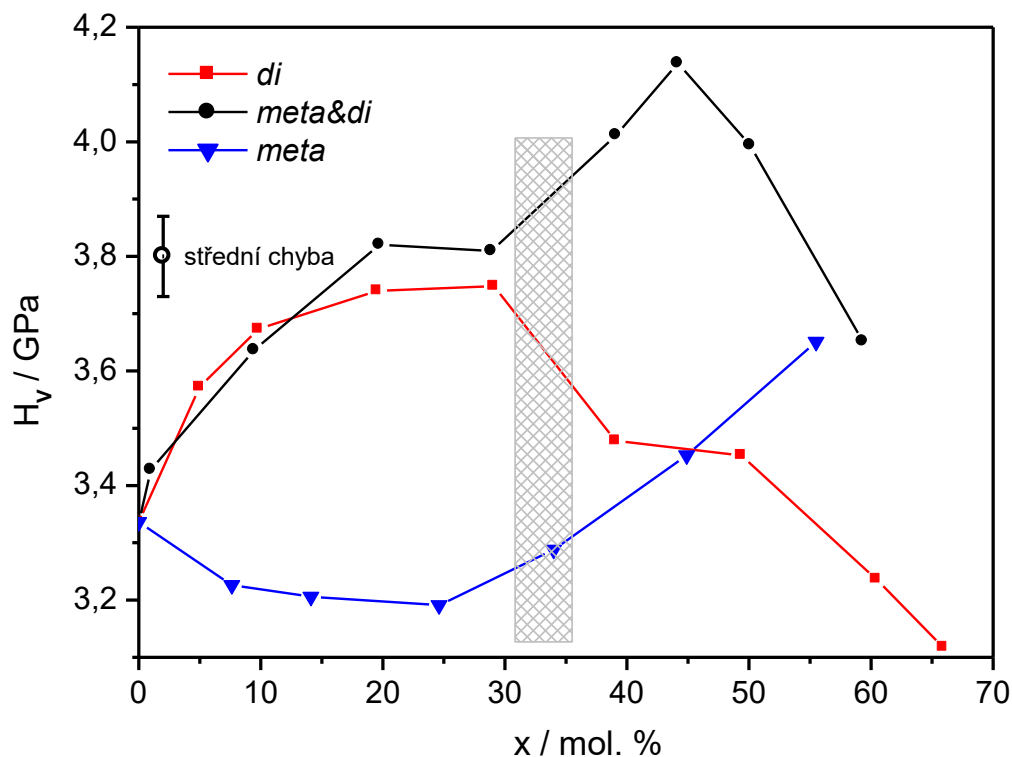
4.3.8 Mikrotvrдость podle Vickerse

U připravených skel byla studována mikrotvrдость podle Vickerse. Jak bylo ukázáno v práci [57], mikrotvrдость necharakterizuje vlastnost objemového materiálu, ale povrchovou vrstvu, u které lze předpokládat, že se bude od objemu lišit svou strukturou, protože směrem k povrchu musí kompenzovat postupnou ztrátu vazebných partnerů. To ve svém důsledku vede k deformaci skelné sítě.

Kompoziční závislosti všech ternárních řad jsou uvedeny na obr. 65. U řady *di* jsou patrné celkem dvě oblasti, oblast $x \sim 0-30$ a oblast $x \sim 30-67$. Podle chemického modelu, viz obr. 60, u skel s $x \leq 30$ stále výrazně převládá metafosforečnan vápenatý ($Ca(PO_3)_2$), jehož koncentrace

klesá, ale zároveň roste koncentrace metafosforečnanu molybdenylu $((\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2)$. Je možné usoudit, že metafosforečnany díky svému polymernímu charakteru zpevní fosforečnanovou síť, což se projeví i růstem mikrotvrdomosti skel. Tento nárůst může ještě podpořit i vzrůstající koncentrace molybdenylů, zejména MoO_2^{2+} , který se na rozdíl od jednoduchého vápenatého iontu s pouze modifikujícím účinkem chová jako tzv. „network former“, tedy provazuje skelnou síť díky kovalentním donor-akceptorovým vazbám. To se pak projeví růstem mikrotvrdomosti. Podobné chování popsali v případě zinečnatých iontů autoři [77]. Od skel s $x \geq 30$ začínají ve fosforečnanové síti převládat difosforečnany, zejména $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ a od $x \geq 50$ se zde objevuje i nezanedbatelné množství ortofosforečnanu $(\text{MoO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$. Jedná se o malé molekuly, které snižují provázanost struktury, což evidentně nevykompenzuje ani rostoucí koncentrace molybdenylů, a kompoziční závislost mikrotvrdomosti tak klesá.

U řady skel *meta&di* vliv metafosforečnanů a narůstající koncentrace molybdenylů převažuje až do $x \sim 45$ a mikrotvrdomost tedy roste. V druhé kompoziční oblasti již hrají významnou roli difosforečnany molybdenylů $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $(\text{MoO})\text{P}_2\text{O}_7$, viz obr. 61, které mikrotvrdomost výrazně snižují.



Obr. 65 Kompoziční závislost mikrotvrdomosti podle Vickerse pro všechny tři řady skel.

U řady *meta* se hodnota mikrotvrlosti s nárůstem koncentrace molybdeny zpočátku výrazně nemění, od $x \sim 30$ však začíná výrazně narůstat spolu s rostoucí koncentrací metafosforečnanu molybdenyly ($(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$), viz obr. 62.

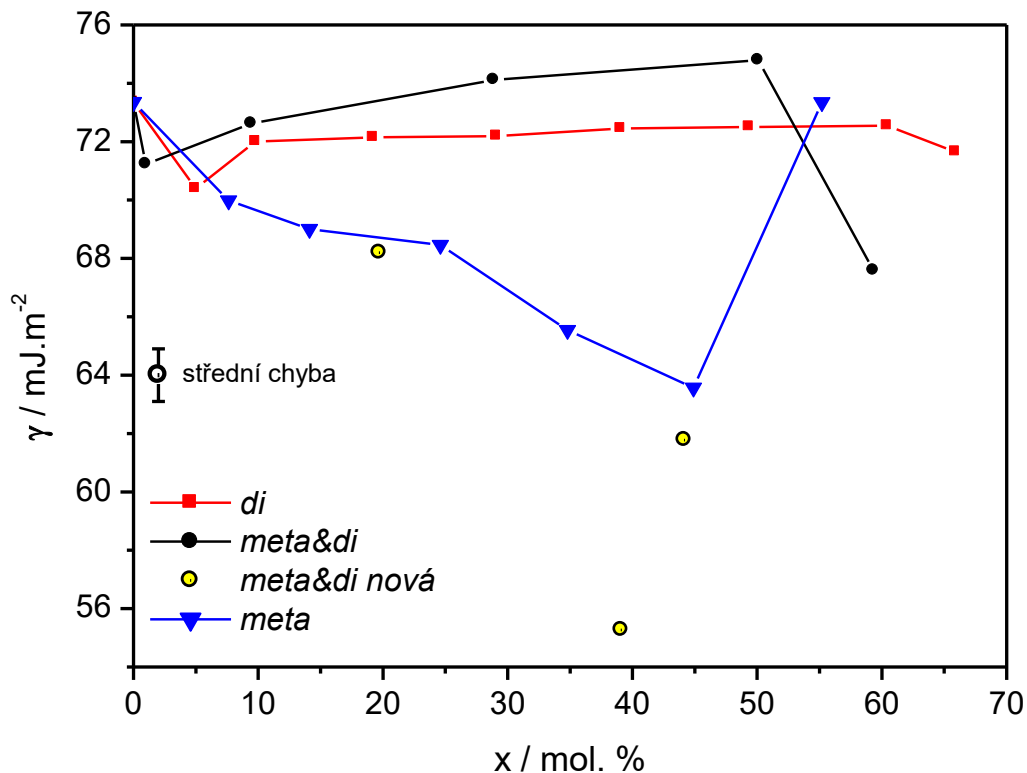
Z kompozičních závislostí mikrotvrlosti je tedy patrné, že průběh kompoziční závislosti mikrotvrlosti studovaných skel je možno s určitou opatrností korelovat se složením skel daným chemickým modelem. I přesto, že mikrotvrlost je vlastností objemové části povrchové vrstvy, je zde patrný vliv majoritních chemických sloučenin vytvářející dané sklo.

4.3.9 Povrchová energie

Na rozdíl od mikrotvrlosti, která měří vlastnost povrchové vrstvy v jejím objemu, povrchová energie je vlastností povrchu, tedy v našem případě charakterizuje energii na fázovém rozhraní sklo-vzduch, kde může být složení odlišné i od zmíněné objemové fáze povrchové vrstvy.

U řady *di* je patrné, že celková povrchová energie skel je konstantní, kromě nízkých koncentrací ($x = 5$), které se všeobecně chovají v mnoha případech odlišně, obr. 66. Řada *meta&di* má oproti tomu výrazně odlišný charakter. Vysvětlením by mohlo být, že skla s $x = 20, 40$ a 45 byla připravena dodatečně k doplnění kompoziční řady a povrchová energie byla měřena dva měsíce od přípravy, zatímco v případě ostatních skel byla povrchová energie měřena v krátké době po syntéze. I když skla byla uchovávána v exikátoru, tak povrch byl vystaven podstatně delší době interakci se vzduchem a je možné si představit, že energie řady poruchových center na povrchu byla snížena interakcí se zbytkovou vzdušnou vlhkostí případně kyslíkem. Lze tak vysvětlit i vyšší hodnoty mikrotvrlosti těchto skel, obr. 65. V případě řady *meta* je průběh povrchové energie celkově klesající, kromě posledního binárního skla s formálním složením $50\text{MoO}_3\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$, které má výrazně vyšší povrchovou energii, pravděpodobně vlivem rozdílného složení.

Z výsledků měření vyplývá, že korelovat výsledky měření povrchové energie s chemickým modelem skel je velice obtížné, protože jde o vlastnosti povrchu, tedy fázového rozhraní sklo-vzduch, které se nutně musí lišit od vlastností objemové fáze. Vlivů, které se zde mohou uplatňovat, je evidentně celá řada, např. zde nemusí být zachováno složení, a detailnější vysvětlení není zatím úplně jasné.



Obr. 66 Kompoziční závislost celkové povrchové energie pro všechny tři řady skel.

4.3.10 Souhrn

Byly připraveny tři řady ternárních skel systému $\text{MoO}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Každá řada byla koncipována tak, aby vycházela z metafosforečnanu vápenatého ($\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$). První řada byla navržena tak, aby končila difosforečnanem molybdenylu $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (řada *di*), druhá řada byla koncipována na $(\text{MoO})_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ s Mo^{V} , ve výsledku však k výrazné redukci molybdenu nedocházelo a koncové sklo tak bylo tvořeno metafosforečnanem $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ a difosforečnanem $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$, tedy řada *meta&di*. Třetí řada byla navržena na výsledný metafosforečnan $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$, řada *meta*. Kromě skelného metafosforečnanu vápenatého byla všechna skla obsahující molybden zelená až tmavě modrá, v závislosti na množství zredukovaného molybdenu Mo^{V} . K nejvyšší míře redukce došlo u skel řady *meta*, a to až 13 %. Vzhledem k tomu,

že redukce molybdenu je doprovázena ztrátou kyslíku, u všech skel došlo ke změně aktuálního složení.

Analýza složení skel prokázala, že nejvíce se od formálního složení liší právě řada *meta*, a to až o 10 %. Nejvíce svému formálnímu složení odpovídá řada *di*.

Bylo potvrzeno, že molybden se do skel vestavuje jako kationt molybdenyl, a ne jako aniont molybdenan. Vzhledem ke kyselému prostředí, ve kterém syntéza skel probíhá a s ohledem na kyslíkovou bilanci v celkovém složení skel, není tvorba molybdenanu reálná. Ve sklech převažoval diamagnetický molybdenyl MoO_2^{2+} , a to ať jako metafosforečnan či jako difosforečnan. Nejvíce zastoupenými kationty byly Ca^{2+} a MoO_2^{2+} , další molybdenyl s neredukovaným molybdenem $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ byl nalezen ve velmi nízké koncentraci. Z molybdenylů redukovaného Mo^{V} se v menší míře objevil paramagnetický $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, zodpovědný za barevnost skel, zatímco jeho jednokyslíkový analog MoO_3^+ nebyl nalezen, což odpovídá výsledkům EPR spektroskopie. Touto metodou bylo zjištěno, že koordinační polyedr molybdenu Mo^{V} je s největší pravděpodobností bipyramida s deformací v ose z i v rovině xy . Zároveň lze reálně předpokládat, že tvar koordinačního polyedru pro Mo^{VI} je s největší pravděpodobností stejný.

Pro každou studovanou řadu byl tedy na základě experimentálních výsledků vytvořen chemický model, který s přijatelnou pravděpodobností popisuje sloučeniny a jejich molární koncentraci ve skle daného složení. Bylo zjištěno, že složení skel je ovlivňováno nejen složením navážky, tedy zejména koncentrací fosforu, ale je ještě komplikovanější, a to z důvodu rovnovážných reakcí probíhajících během vysokoteplotní syntézy skel. Sklo je tedy směs chemických sloučenin, které vznikají při těchto rovnovážných reakcích za vysokých teplot. Chemické složení všech skel potvrdilo naše předchozí zjištění, že je prakticky nemožné připravit sklo s jedním typem fosforečnanového aniontu. Výsledky ukázaly, že poměr sloučenin závisí na příslušných chemických rovnováhách při dané teplotě. U připravených skel bylo prokázáno, že v každém formálně metafosforečnanovém skle je nepatrné množství difosforečnanů a zároveň v každém formálně difosforečnanovém skle je malé množství ortofosforečnanů. V případě řady *di*, která začínala metafosforečnanem vápenatým $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, se zde vlivem rovnováhy objevilo i nepatrné množství difosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. U koncového skla této řady, které bylo tvořeno převážně difosforečnanem molybdenylu $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$, bylo přítomno i malé množství ortofosforečnanu $(\text{MoO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$. V případě řady *meta&di* se obsah metafosforečnanů a difosforečnanů průběžně měnil v celém kompozičním rozsahu nejen díky chemickým

rovnováhám, ale hlavně vlivem celkového chemického složení. U řady *meta* je opět patrný vliv rovnováh, kdy základní sklo $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ je doprovázeno $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, a koncové sklo $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ je doprovázeno $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Dále bylo zjištěno, že na termoanalytické vlastnosti skel má výrazný vliv struktura fosforečnanové sítě, tedy koncentrace metafosforečnanů a difosforečnanů. S narůstajícím obsahem metafosforečnanových, tedy polymerních jednotek, T_g roste a α naopak klesá. Přičemž větší vliv má metafosforečnan molybdenu $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ oproti metafosforečnanu vápenatému $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Difosforečnany, tedy dimerní jednotky, stabilitu a tedy i pevnost skel naopak snižují, T_g klesá a α roste.

Na kompozičních závislostech mikrotvrdosti podle Vickerse je patrný vliv převažujících chemických sloučenin vytvářející dané sklo. Je možné tedy říci, že objemová fáze povrchové vrstvy koreluje alespoň částečně s chemickým modelem daného skla. Naopak v případě povrchové energie je nutné zdůraznit, že tato metoda charakterizuje pouze vlastnosti povrchu jako fázového rozhraní, které nemusí být závislé na objemovém složení skel, a nelze je tedy porovnávat s jinými zde uvedenými metodami.

5. Závěr

Práce se zabývala chováním molybdenu jako přechodného kovu s možnou variabilitou oxidačních stavů a současně vytvářejícího oxokationty ve fosforečnanových sklech s různou strukturou fosforečnanové sítě. Cílem práce bylo popsat vliv molybdenu na fosforečnanová skla pomocí chemického modelu, tj. popsat jednotlivá skla kompozičními závislostmi molárních koncentrací reálných chemických sloučenin. Tyto chemické modely pak měly být použity k vysvětlení termoanalytických vlastností, tedy kompozičních závislostí teploty skelného přechodu T_g a koeficientu teplotní roztažnosti α a vlastností týkajících se povrchu materiálů, tedy mikrotvrdomosti a povrchové energie.

Studium bylo rozděleno do dvou částí. V první části byla studována fosforečnanová skla, jejichž kationtová část byla tvořena koordinačními kationty molybdenu. Celkem byla připravena čtyři skla s postupně klesajícím obsahem fosforu, a to od tzv. ultrafosforečnanů, přes metafosforečnany, dále sklo s ekvimolárním obsahem meta a difosforečnanů, až po čistě difosforečnanové sklo. Tento přístup v první řadě ověřoval, zda lze obvyklým způsobem všechna požadovaná skla připravit. Z toho důvodu byla u všech skel provedena kompletní strukturní analýza. To znamená, že bylo zjištěno prvkové složení všech skel, pro popis kationtové části byl zjištěn stupeň redukce molybdenu a aniontová část byla charakterizována obvyklou metodou ^{31}P MAS NMR. Celkový obraz struktury byl korelován s výsledky Ramanovy spektroskopie, kde pro přehlednější popis byla použita spektra polarizovaných vibrací. Ze získaných dat bylo možné dopočítat celkový obsah kyslíku ve sklech a následně stanovit jaké oxokationty molybdenu, tedy molybdenyly, a v jakých koncentracích jsou v jednotlivých sklech přítomny. Bylo zjištěno, že ze čtyř možných molybdenylů (jedno a dvoukyslíkové molybdenyly s oxidačními stavy Mo^{V} a Mo^{VI}) se v žádném skle nevyskytuje jednokyslíkový molybdenyl pětimocného molybdenu, tedy MoO^{3+} . Při známé koncentraci strukturních jednotek Q^1 , Q^2 a Q^0 bylo možné stanovit chemické modely pro jednotlivá binární skla. Současně bylo prokázáno, že tzv. ultrafosforečnanové sklo je sklo s nedostatkem kovového kationtu, tedy s přebytkem kyseliny metafosforečné, která se v závislosti na teplotě a době syntézy rozkládá na oxid fosforečný a vodu, a tím se obtížně definovatelným způsobem mění chemické složení skla. Zároveň zbytková kyselina metafosforečná způsobuje snadnou reakci těchto skel se vzdušnou vlhkostí. Ultrafosforečnanová skla jsou tedy v podstatě metafosforečnanová skla s různě velkým přebytkem kyseliny metafosforečné. Také bylo zjištěno,

že se oxid fosforečný může částečně uvolňovat i ze skel z oblasti metafosforečnany-difosforečnany, a to tím snadněji, čím vyšší je obsah fosforu. To tedy znamená, že čím více odpovídá chemické složení difosforečnanům, tím méně se bude skutečné složení fosforečnanové sítě lišit od předpokládané stechiometrie.

Chemický model umožňuje vypočítat reálnou molekulovou hmotnost, protože pracuje s molárními koncentracemi skutečných chemických sloučenin, na rozdíl od obvyklého způsobu výpočtu ze vzorců skel, vyjádřených jako formální směs oxidů, kdy tento poměr nemusí odpovídat jednomu molu skla.

Získané výsledky byly základem pro studium vlivu nejen celkového chemického složení na změny ve fosforečnanové síti, ale také vlivu postupně se zvyšující koncentrace molybdenylů na celkové chemické složení skel. Jako „neutrální“ kation byl použit kation vápenatý, tedy kationt nepřechodného kovu. Základním sklem každé ze tří studovaných řad byl skelný metafosforečnan vápenatý a koncovým sklem bylo vždy jedno z binárních molybdenyl-fosforečnanových skel studovaných v první části práce. Struktura skelné sítě jednotlivých řad se měnila při postupné záměně kationtů molybdenylů za kationt vápenatý z metafosforečnanové na difosforečnanovou strukturní síť (řada *di*), na směsnou metafosforečnanovou a difosforečnanovou síť (řada *meta&di*) a na metafosforečnanovou (řada *meta*). Z důvodu výrazné teplotní nestability ovlivňující chemické složení skel nebyla syntetizována ultrafosforečnanová řada. Podobně jako u binárních skel byla zjištěna prvková analýza, stupeň redukce molybdenu a složení aniontové fosforečnanové sítě. Na základě bilance kyslíku bylo následně pro každou kompoziční řadu stanoveno složení kationtové části, tedy typy molybdenylů a jejich koncentrace, a opět bylo zjištěno, že se ve sklech žádné řady nevyskytuje molybdenyl MoO^{3+} .

Ze získaných dat byly vypočítány chemické modely pro všechna připravená skla. Bylo zjištěno, že ve struktuře skel všech řad s rostoucím obsahem molybdenu převažují molybdenyly neredukovaného molybdenu, MoO_2^{2+} a MoO^{4+} , zatímco molybdenyl Mo^V je ve struktuře skel zastoupen pouze minoritně. Bylo zjištěno, že v kationtové části struktury jsou rozhodujícími kationty dvojmocné kationty, tedy Ca^{2+} a MoO_2^{2+} .

Na základě chemických modelů byly dostatečně vysvětleny kompoziční závislosti teploty skelné transformace T_g a koeficientu teplotní roztažnosti α , a to jak u binárních, tak u ternárních skel. Vzhledem k tomu, že teploty skelné transformace odpovídají energiím slabých interakcí (van der Waalovy síly), tedy setinám eV, lze pro vysvětlení kompoziční závislosti T_g uvažovat změny

v působení slabých interakcí, a ne změny kovalentních vazeb. Oproti tomu koeficient teplotní roztažnosti α reflektuje amplitudu vibrační struktury a je tedy spojen s energiemi chemických vazeb. Na základě získaných výsledků je možné říci, že T_g fosforečnanových skel roste s rostoucí koncentrací polymerních metafosforečnanů, které se slabými interakcemi propojují do větších klastrů a pro pohyb tedy vyžadují vyšší energii. Naopak, pokud se zvyšuje koncentrace dimerních difosforečnanů, tedy podstatně menších strukturních celků, T_g roste výrazně pomaleji anebo se dokonce snižuje. Malé molekuly ortofosforečnanů jsou snadno pohyblivé a již v poměrně malých koncentracích T_g výrazně snižují, ve větších koncentracích způsobují krystalizaci. Naproti tomu koeficient teplotní roztažnosti α je ovlivněn hlavně tvorbou kovalentních donor-akceptorových vazeb molybdenylů ve strukturách metafosforečnanů. Nárůst α lze potom spojovat se zvyšující se koncentrací difosforečnanů.

Ze studia kompozičních závislostí mikrotvrdosti a povrchové energie, tedy z vlastností povrchové vrstvy a povrchu vyplývá očekávatelný závěr, že tyto vlastnosti nelze jednoznačně korelovat s vlastnostmi objemových skel, tedy ani s chemickým modelem.

6. Literatura

- [1] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 1–28.
- [2] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: an introduction*, Wiley (2012) ISBN 978-0-470-71161-3.
- [3] A. Mogus-Milankovic, A. Santic, S.T. Reis, D.E. Day, Electrical properties of phosphate glasses, *Mat. Sci. Eng. 2* (2009) 012004.
- [4] M.K. Hekmat-Shoar, C.A. Hogarth, G.R. Moridi, A study of the electrical properties of molybdenum phosphate glasses, *J. Mat. Science* 20 (1985) 889-894.
- [5] O. Drahotová a kolektiv, *Historie sklářské výroby v českých zemích I. díl*, Praha (2005), ISBN 80-200-1287-7.
- [6] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 490–495.
- [7] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Cambridge (2009), ISBN 0-85404-639-9.
- [8] M. B. Volf, *Chemie skla*, Praha (1978).
- [9] K. Janssens, (J.-M. Fernández-Navarro, M.-Á. Vilegas), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, (2013), ISBN 978-0-470-51614-0.
- [10] K.J. Rao, *Structural chemistry of glasses*, Oxford (2002), ISBN 0-08-043958-6.
- [11] R.O. Omrani, S. Krimi, J.J. Videau, I. Khattech, A.E. Jazouli, M. Jemal, S structural and thermochemical study of Na₂O–ZnO–P₂O₅ glasses *J. Non-Cryst. Solids* 390 (2014) 5-12.
- [12] G. Rajkumar, S. Aravindan, V. Rajendran, Structural analysis of zirconia-doped calcium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1432-1438.
- [13] C. Roiland, F. Fayon, P. Simon, D. Massiot, Characterization of the disordered phosphate network in CaO–P₂O₅ glasses by ³¹P solid-state NMR and Raman spectroscopies, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 1636–1646.
- [14] M. Chromčíkova, M. Liška, V. Zemanová, A. Plško, B. Hruška, T. Gavenda, Thermodynamic model and Raman spectra of CaO–P₂O₅ glasses *J. Therm. Anal. Calorim.* 121 (2015) 269–74.

- [15] F. de Mestral, R.A.L. Drew, Calcium Phosphate Glasses and Glass-ceramics for Medical Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 5 (1989) 47-53.
- [16] G.V. Rao, H.D. Shashikala, Optical and Mechanical Properties of Calcium Phosphate Glasses, *Glass Phys. Chem.* 40 (2014) 303-309.
- [17] Z. Černošek, S. Brázdová, J. Holubová, Binding possibilities of calcium, zinc and copper in metaphosphate glasses - a more detailed study, *J. Non-Cryst. Solids* 546 (2020) 120264.
- [18] D.A. Magdas, N.S. Vedeanu, D. Toloman, Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV-vis spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 428 (2015) 151-155.
- [19] D. Toloman, A. R. Biris, A. Popa, O. Raita, L. M. Giurgiu, I. Ardelean, Raman and EPR studies of calcium-phosphate glasses doped with manganese ions, *J. Physics: Conference series* 182 (2009) 012032.
- [20] Q.H. Le, C. Friebe, W.C. Wang, L. Wondraczek, Spectroscopic properties of Cu^{2+} in alkaline earth metaphosphate, fluoride-phosphate and fluoride-phosphate-sulfate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* X 4 (2019) 100037.
- [21] C. Mercier, G. Palavit, L. Montagne, C. Follet-Houttemane, A survey of transition-metal-containing phosphate glasses *C. R. Chimie* 5 (2002) 693-703.
- [22] S. Muthupari, K. J. Rao, Thermal and infrared spectroscopic studies of binary $\text{MO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and ternary $\text{Na}_2\text{O-MO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}$ or W) glasses, *J. Phys. Chem Solids* 57 (1996) 553-661.
- [23] G.D. Khattak, M.A. Salim, A.S. Al-Harhi, D. J. Thompson, L.E. Wenger, Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1997) 180-191.
- [24] M. Szumera, Molybdenum modified phosphate glasses studied by ^{31}P MAS NMR and Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: M. and B. Spec.* 137 (2015) 111-115.
- [25] Z. Černošek, J. Holubová, P. Hejda, The influence of phosphorus substitution by molybdenum on the chemical composition and certain properties of the zinc metaphosphate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 522 (2019) 119556.

- [26] D. Toloman, R. Ciceo-Lucacel, D.A. Magdas, A. Regos, A.R. Biris, C. Leostean, I. Ardelean, The modifier/former role of MoO₃ in some calcium-phosphate glasses, *J. Alloys and Compounds* 556 (2013) 67–70.
- [27] A.M. Ibrahim, Structural, optical and electrical investigation of sodium phosphate glasses doped MoO₃ for high power visible laser safety, *Mater. Chem. Phys.* 252 (2020) 123237.
- [28] L. Bih, M. El Omari, J.-M. Réau, M. Haddad, D. Boudlich, A. Yacoubi, A. Nadiri, Electronic and ionic conductivity of glasses inside the Li₂O–MoO₃–P₂O₅ system, *Solid State Ionics* 132 (2000) 71-85.
- [29] L. Bih, M. El Omari, J.-M. Réau, A. Nadiri, A. Yacoubi, M. Haddad, Electrical properties of glasses in the Na₂O–MoO₃–P₂O₅ system, *Mater. Lett.* 50 (2001) 308-317.
- [30] B. Bridge, N. D. Patel, Composition dependence of the infra-red absorption spectra of molybdenum phosphate glasses and some crystalline analogues, *J. Non-Cryst. Solids* 91 (1987) 27-42.
- [31] Y. Dimitrev, R. Iordanova, Non-traditional molybdate glasses, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, April 2009, 50 (2), 123–132.
- [32] B. Bridge, N.D. Patel, The elastic constants and structure of the vitreous system Mo-P-O, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1187.
- [33] S.H. Morgan, R.H. Magruder, Raman Spectra of Molybdenum Phosphate Glasses and Some Crystalline Analogues, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (3) (1990) 753-56.
- [34] J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, G. Tricot, L. Delevoye, I. Gregora, Glass-forming ability and structure of ZnO–MoO₃–P₂O₅ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2509-2516.
- [35] S.H. Santagneli, C.C. de Araujo, W. Strojek, H. Eckert, G. Poirier, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Structural Studies of NaPO₃–MoO₃ Glasses by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 10109-10117.
- [36] D. Boudlich, M. Haddad, A. Nadiri, R. Berger, J. Kliava, Mo⁵⁺ ions as EPR structural probes in molybdenum phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 224 (1998) 135-142.
- [37] G. Poirier, F.S. Ottoboni, F.C. Cassanjes, Á. Remonte, Y. Messaddeq, S.J.L. Riberio, Redox Behavior of Molybdenum and Tungsten in Phosphate Glasses, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 4481-4487.

- [38] A.V.R. Kumar, Ch.S. Rao, G.M. Krishna, V.R. Kumar N. Veeraiah, Structural features of MoO₃ doped sodium sulpho borophosphate glasses by means of spectroscopic and dielectric dispersion studies *J. Mol. Str.* 1016 (2012) 39-46.
- [39] L. Bih, L. Abbas, A. Nadiri, H. Khemakhem, B. Elouadi, Investigations of molybdenum redox phenomenon in Li₂O–MoO₃–P₂O₅ phosphate glasses, *J. Mol. Str.* 872 (2008) 1–9.
- [40] A. Robinson, *Vědci – Cesty objevů*, Slovart, Praha (2013), ISBN 978-80-7391-706-7.
- [41] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications - 2nd Ed: Student edition.*, Wiley (2015) ISBN 9781-1-119-94294-8.
- [42] M. Vlček, T. Wágner (Ed.), *Metody charakterizace materiálů*, FCHT Pardubice (2012), ISBN 978-80-7395-521-2.
- [43] P. Atkins, J. de Paula, *Fyzikální chemie*, VŠCHT Praha (2013), ISBN 978-80-7080-830-6.
- [44] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy (2nd Ed.)*, Elsevier (2018) ISBN 978-0-12-804162-8.
- [45] C.E. Housecroft, A.G. Sharp, *Anorganická chemie*, VŠCHT Praha (2014), ISBN 978-80-7080-872-6.
- [46] L. Que, Jr. (Ed.), *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry, Spectroscopy and Magnetism*, University Science Book, Sausalito (2000), ISBN 978-1-891389-68-9.
- [47] P. Mustarelli, The NMR information on phosphate glasses: A review, *Phosphorus Research Bulletin* 10 (1999) 25-36.
- [48] J.E. Wertz, J.R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, New York (1986) ISBN 978-94-010-08307-2.
- [49] R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, *Quantitative X-ray Spectrometry (2nd. Ed.)*, CRC Press, New York (1995), ISBN 0-8247-9554-7.
- [50] L. de Viguerie, V.A. Sole, P. Walter, Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings, *Anal Bioanal Chem.* 395 (2009) 2015-20.
- [51] H.K. Cammenga, M. Epple, *Basic Principles of Thermoanalytical Techniques and Their Applications in Preparative Chemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1171-1187.
- [52] P. Čičmanec, M. Hájek, H. Drobná, K. Frolich, *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*, FCHT Pardubice (2016), ISBN 978-80-7560-006-6.

- [53] L. Bartovská, M. Šišková, Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, Praha (2005), ISBN 80-7080-579-X.
- [54] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741-1747.
- [55] E.A. Abou Neel, L.A. O'Dell, M.E. Smith, J.C. Knowles, Processing, characterisation, and biocompatibility of zinc modified metaphosphate based glasses for biomedical applications, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 19 (2008) 1669-1679.
- [56] E.A. Abou Neel, I. Ahmed, J.J. Blaker, A. Bismarck, A.R. Boccaccini, M. P. Lewis, S.N. Nazhat, J.C. Knowles, Effect of iron on the surface, degradation and ion release properties of phosphate-based glass fibres, *Acta Biomater.* 1 (2005) 553–563.
- [57] Z. Černošek, M. Chládková, J. Holubová, The influence of TiO₂ on the structure and properties of sodium-zinc phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 531 (2020) 119866.
- [58] D. Vojtěch, *Materiály a jejich mezní stavy*, Praha (2010), ISBN 978-80-7080-741-5.
- [59] F. George, V. Voort, R. Fowler, *Low-Load Vickers Microindentation*, Royal Belgian Institute of Marine Engineers (2012).
- [60] M. Liška: Studying structure and thermal properties of oxide glasses, (pp. 345-362). V: *Some Thermodynamics, Structural and Behavioral Aspects of Materials Accentuating Non-Crystalline States* (J. Šesták, M. Holeček, J. Málek, eds.) O.P.S., Nymburk (2009) ISBN 978-80-87269-06-0.
- [61] N.M. Vedishcheva, A.C. Wright, Chemical structure of oxide glasses: A concept for establishing structure–property relationships. V: *GLASS Selected properties and crystallization*. Schmelzer JWP (Editor), De Gruyter, Berlin (2014), ISBN 978-3-11-029838-3.
- [62] N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, M.M. Shultz, A.C. Wright, The thermodynamic modelling of glass properties: a practical proposition?, *J. Non-Cryst. Solids*. 196 (1996) 239–43.
- [63] B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, A.C. Wright, Can thermodynamics relate the properties of melts and glasses to their structure?, *J. Non-Cryst. Solids* (2001) 293–295: 220–36.

- [64] N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, A.C. Wright. Thermodynamic modeling of the structure of glasses and melts: Single-component, binary and ternary systems, *J. Non-Cryst. Solids* (2001) 293–295: 312–7.
- [65] M. Liška, J. Macháček, M. Chromčíková, J. Holubová, Z. Černošek, Thermodynamic model of ZnO-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses – parameterization and validation, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 00 (2021) 1–7.
- [66] M. Liška, J. Macháček, M. Chromčíková, O. Gedeon, Thermodynamic model and structure of ZnO–MoO₃–P₂O₅ glasses, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* 56/2 (2015) 63-66(4).
- [67] M. Liška, M. Lissová, A. Plško, M. Chromčíková, T. Gavenda, J. Macháček, Thermodynamic model and Raman spectra of ZnO–P₂O₅ glasses, *J. Therm. Anal. Cal.* 121 (2015) 85–91.
- [68] B. Hruška, R. Dagupati, M. Chromčíková, A. Nowicka, J. Macháček, M. Liška, F. Muñoz, Thermodynamic model and Raman spectra of MgO–P₂O₅ glasses, *J. Therm. Anal. Cal.* 142 (2020) 2025–2031.
- [69] M. Chromčíková, M. Liška, J. Macháček, J. Šulcová, Thermodynamic model and structure of CaO–P₂O₅ glasses, *J. Therm. Anal. Cal.* 114 (2013) 785–789.
- [70] Z. Černošek, M. Chládková, J. Holubová, Phosphate glasses, what is the actual chemical composition and structure of these glasses? The view of a chemist, *J. Solid State Chem.* (2022) 123366. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123366>
- [71] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, The short-range structure of sodium ultraphosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 177 (1994) 221-228.
- [72] G. Palavit, Phosphate glasses and water, *Phosphorus Research Bulletin* 6 (1996) 85-90.
- [73] M. Ganguli, K.J. Rao, Studies of ternary Li₂SO₄-Li₂O-P₂O₅ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 251-267.
- [74] H. Sinouh, L. Bih, M. Azrour, A. El Bouari, S. Benmokhtar, B. Manoun, B. Beljorma, T. Baudin, P. Berthet, R. Haumont, D. Solas, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 961-968.
- [75] Z. Černošek, M. Chládková, J. Holubová, Chemical model of binary molybdenum phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 303 (2021) 122522.

- [76] D. Boudlich, L. Bih, M. El H. Archidi, M. Haddad, A. Yacoubi, A. Nadiri, B. Elouadi, Infrared, Raman, and Electron Spin Resonance Studies of Vitreous Alkaline Tungsten Phosphates and Related Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 623-30.
- [77] S.N. Salama, H.A. El-Batal, Microhardness of phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 179-185.

7. Publikace

7.1 Impaktované časopisy – články k tématu disertační práce

- [1] Z. Černošek, M. Chládková, J. Holubová, Chemical model of binary molybdenum phosphate glasses, *J. Solid State Chem.* 303 (2021) 122522.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122522>
- [2] Z. Černošek, M. Chládková, J. Holubová, Phosphate glasses, what is the actual chemical composition and structure of these glasses? The view of a chemist, *J. Solid State Chem.* 314 (2022) 123366. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123366>

7.2 Impaktované časopisy – ostatní články

- [1] Z. Černošek, M. Chládková, J. Holubová, The influence of TiO₂ on the structure and properties of sodium-zinc phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 531 (2020) 119866.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119866>

7.3 Přednášky na mezinárodních konferencích

- [1] M. Chládková, J. Holubová, Z. Černošek, Sodium zinc phosphate glasses with titanium, 7. mezinárodní chemicko-technologická konference ICCT 2019, Mikulov, ČR, 15.-17.4. 2019, Sborník abstraktů, ISBN 978-80-88307-01-3.
- [2] M. Chládková, J. Holubová, Z. Černošek; Chemical structure of MoO₃-P₂O₅ binary glasses, 8. mezinárodní chemicko-technologická virtuální konference ICCT 2021, Praha, ČR, 3.-5.5. 2021 (on-line). Sborník abstraktů, str. 23, ISBN 978-80-88214-24-3.

- [3] J. Holubová, Z. Černošek, M. Chládková, Phosphate glasses - chemical point of view, 16th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, University of Kent, Canterbury, UK, 07/2022.

7.4 Přednášky na národních konferencích

- [1] M. Chládková, J. Holubová, Z. Černošek, Sodno-zinečnatá fosfátová skla s titanem, Odborný seminář doktorandů – Anorganické nekovové materiály, 6.-7.2. 2019, VŠCHT, Praha, ČR.
- [2] M. Chládková, J. Holubová, Z. Černošek, Molybden ve fosforečnanových sklech, Odborný seminář doktorandů – Anorganické nekovové materiály, 24.-25.2.2021, (on-line) VŠCHT, Praha, ČR. Sborník abstraktů ANM 2021 bez ISBN, str.20. Dostupný na: <https://sil.vscht.cz/files/uzel/0050621/0004~~C07KL8o7vDZbITGpuKQoMbvK6HoFRz9fBSMDI0MA.pdf?redirected>.

7.5 Postery na mezinárodních konferencích

- [1] M. Chládková, J. Holubová, Z. Černošek, Behavior of molybdenum in calcium phosphate glasses, Conference on Solid State Chemistry (SSC 2021), 14.-17.6. 2021, (on-line) Trenčín, SR, Trenčínská univerzita Alexandra Dubčeka, Book of Abstracts, p. 85, ISBN 978-80-8075-947-6.