

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**Vliv Ga a In na strukturu a vlastnosti
vápenato-fosforečnanových skel**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Andrea Pešavová

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

**The influence of Ga and In on the structure and properties
of calcium-phosphate glasses**

THESIS

AUTHOR: Bc. Andrea Pešavová

SUPERVISOR: doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Andrea Pešavová**
Osobní číslo: **C15545**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Vliv Ga a In na strukturu a vlastnosti vápenato-fosforečnanových skel**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte rešerši související s tématem práce.
2. Připravte dvě řady skel systému $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ - CaO - P_2O_5 .
3. Studujte vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti připravených skel.
4. Charakterizujte strukturu připravených skel Ramanovou spektroskopií a pomocí ^{31}P MAS NMR.
5. Získané experimentální výsledky přehledně zpracujte a diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Jana Holubová, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použila, 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., autorský zákon, 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....

Andrea Pešavová

Poděkování:

Ráda bych poděkovala doc. RNDr. Janě Holubové, Ph.D. vedoucí mé diplomové práce, za odborné vedení, rady, připomínky a čas, který mi v průběhu celé práce věnovala. Dále bych chtěla poděkovat prof. Ing. Zdeňku Černoškovi, CSc. za ochotu a odborné rady.

V neposlední řadě bych také ráda poděkovala své mamince a blízkým za podporu během celého studia a obrovskou trpělivost.

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

α - koeficient teplotní roztažnosti

DR - rychlost rozpouštění vzorku

E - energie

\overline{M}_S - střední molární hmotnosti jednotlivých vzorků

M_r - relativní molekulová hmotnost

n - počet můstkových atomů kyslíku (Q^n)

ρ_s - měrná hmotnost skla

ρ - hustota

Q^n - strukturní jednotky fosfátů

T_d - dilatační teplota měknutí

T_g - teplota skelného přechodu

T_t - teplota tání

V_M - molární objem

SOUHRN

Byl studován vliv záměny vápníku galiem a indiem na některé vlastnosti a strukturu skel systémů $x\text{Ga}_2\text{O}_3-(50-x)\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ a $x\text{In}_2\text{O}_3-(50-x)\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, kde $x = 0, 2, 5, 10, 15, 20$. Celkově bylo připraveno 11 vzorků skel. Připravená skla byla bezbarvá, průhledná a homogenní. Výjimkou byla skla $25\text{Ga}_2\text{O}_3-25\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ a $20\text{In}_2\text{O}_3-30\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, která byla částečně zakrystalizovaná.

U všech skel byla stanovena měrná hmotnost a na jejím základě byl vypočítán molární objem skel. Pomocí termomechanické analýzy byl zjištěn koeficient teplotní roztažnosti, teplota skelné transformace a teplota měknutí. Kompoziční závislost těchto veličin u obou systémů ukazuje na to, že se záměnou vápníku jak galiem, tak indiem dochází ke vzniku kompaktnější a pevnější strukturní sítě.

Struktura připravených skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie a nukleární magnetické rezonance (^{31}P MAS NMR). Z výsledků vyplývá, že zvyšování obsahu gallia i india způsobuje depolymeraci původní metafosforečnanové struktury. Kratší fosforečnanové struktury vzniklé zánikem můstků P-O-P obsahují více nemůstkových kyslíků, které jsou následně provázány galiem nebo indiem za vzniku vazeb Ga-O-P nebo In-O-P, jejichž vyšší obsah kovalence vede ke zpevnění struktury.

Rozpustnost skel ve vodě ukázala, že přidavek gallia do vápenatého metafosforečnanového systému způsobuje mírné zvýšení rozpustnosti skel, zatímco přidavek india zvyšuje odolnost skla proti hydrolýze, toto rozdílné chování není zatím jednoznačně vysvětleno.

Skla s galiem jsou v současné době studovány i z hlediska antimikrobiálních vlastností povrchu. Proto byla pozornost věnována i povrchovým vlastnostem skel, měřena byla mikrotvrdoost a povrchová energie. Pro oba systémy je frakční polarita u všech skel vyšší než 0,3, což ukázalo na potenciální antibakteriální vlastnosti těchto skel.

SUMMARY

The effect of substitution of calcium by gallium and indium on some properties and the structure of glass system $x\text{Ga}_2\text{O}_3-(50-x)\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, where $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ and $x\text{In}_2\text{O}_3-(50-x)\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, where $x = 0, 2, 5, 10, 15, 20$. Altogether 11 glass samples were prepared. The prepared glasses were colourless, transparent and homogeneous with the exception of glasses $25\text{Ga}_2\text{O}_3-25\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ and $20\text{In}_2\text{O}_3-30\text{CaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, which were partially crystallized.

The density was determined for all glasses. Based on these values the molar volume was calculated. The thermal expansion coefficient, the glass transition temperature and the softening temperature were determined by thermomechanical analysis. The compositional dependence of these variables shows that the substitution of calcium by gallium and indium leads to a more compact and stronger structural network of both systems.

Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance (^{31}P MAS NMR) was used for study of prepared glass. Results show that increasing of gallium and indium content causes depolymerization of original metaphosphate structure. Shorter phosphate structures, formed by disappearance of P-O-P bridges, contain more non-bridging oxygen, which are subsequently linked by gallium and indium to form more covalent Ga-O-P or In-O-P bonds causing the strengthening of the glass network.

Glass solubility in water has shown that the incorporation of gallium to calcium metaphosphate system causes the slight increase in glass solubility, while addition of indium increases the glass resistance to hydrolysis. This different behaviour is not clearly explained yet.

Currently the glasses with gallium are studied for the antimicrobial properties of surface. Therefore, surface properties of the glass, micro-hardness and surface energy were measured. The fractional polarity higher than 0.3 indicates the potential antibacterial properties of these glasses.

OBSAH

1	ÚVOD.....	12
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	13
2.1	Charakteristika skla.....	13
2.1.1	Sklotvornost.....	15
2.2	Oxidová skla.....	17
2.3	Fosfátová skla.....	17
2.3.1	Vlastnosti oxidů použitých v diplomové práci.....	19
2.3.2	CaO ve skle	19
2.3.3	Ga ₂ O ₃ ve skle.....	20
2.3.4	In ₂ O ₃ ve skle.....	20
2.4	Metody studia struktury skel.....	21
2.4.1	Termická analýza	22
2.4.2	Ramanova spektroskopie.....	22
2.4.3	Optická mikroskopie a měření mikrotvrdosti.....	24
2.4.4	Povrchová energie a kontaktní úhly (SFE).....	26
2.4.5	Nukleární magnetická rezonance (NMR).....	27
2.4.6	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Příprava studovaných skel.....	31
3.1.1	Chemikálie.....	31
3.1.2	Příprava vzorků skel	31
3.2	Charakterizace skel	32
3.2.1	Stanovení měrné hmotnosti a molárního objemu skel	32
3.2.2	Rozpustnost ve vodě.....	33
3.2.3	Termomechanická analýza (TMA)	33
3.2.4	Ramanova spektroskopie.....	34

3.2.5	Stanovení mikrotvrdosti	35
3.2.6	Povrchová energie a kontaktní úhly	35
3.2.7	Nukleární magnetické rezonance	36
3.2.8	Rentgenová difrakční analýza	36
4	VÝSLEDKY DISKUZE	37
4.1	Příprava skel.....	37
4.2	Skla systému $x\text{Ga}_2\text{O}_3$	40
4.2.1	Měrná hmotnost a molární objem skel	40
4.2.2	Rozpustnost ve vodě.....	42
4.2.3	Termomechanická analýza.....	43
4.2.4	Mikrotvrdost.....	46
4.2.5	Povrchová energie a kontaktní úhly	47
4.2.6	Ramanova spektroskopie.....	49
4.2.7	Nukleární magnetické rezonance	52
4.3	Skla systému $x\text{In}_2\text{O}_3$	56
4.3.1	Měrná hmotnost a molární objem skel	56
4.3.2	Rozpustnost ve vodě.....	58
4.3.3	Termomechanická analýza.....	60
4.3.4	Povrchová energie a kontaktní úhly	62
4.3.5	Ramanova spektroskopie.....	64
4.3.6	Nukleární magnetické rezonance	67
5	ZÁVĚR.....	71
6	LITERATURA	73

1 ÚVOD

Výroba skla je známa již z období starověkého Egypta kolem roku 3000 př. n. l., sklo jako poměrně široce využívaný materiál se začíná objevovat v období gotiky. Postupem času docházelo k rozvoji chemického složení a technologie výroby skla. Vlastnosti těchto materiálů jsou studovány pro jejich široké uplatnění v mnoha technologických odvětvích. Jednou z hlavních výhod skelných materiálů je možnost poměrně přesné modifikace složení s cílem vylepšení konkrétní vlastnosti. V dnešní době jsou tyto modifikované struktury studovány řadou technik např. UV-VIS spektroskopii, metodami vibrační spektroskopie (Ramanova a IČ spektroskopie), nukleární magnetickou rezonancí, termickými metodami, rentgenovou difrakční analýzou a dalšími metodami.

Nekrystalické materiály jsou všude kolem nás, ať už jsou to běžná užitková skla na bázi oxidu křemičitého s příměsemi různých oxidů (vápenatého, sodného, olovnatého) nebo optická vlákna z velmi čistého oxidu křemičitého. Skla na bázi oxidu křemičitého jsou z historického a výrobního hlediska považována za tradiční skla.

Mezi specifická skla řadíme fosforečnanová skla, která díky svým fyzikální a chemickým vlastnostem doplňují skla silikátová. Na rozdíl od křemičitých skel tyto skla mají vyšší koeficient teplotní roztažnosti, nižší teplotu skelné transformace a teplotu tání, propouštějí světlo v ultrafialové (UV) a oblasti spektra atd. Tato skla mají uplatnění pro mnoho aplikací, jako např. skelné pájky, které spojují různé materiály, skla pro ukládání radioaktivního odpadu, pro biomedicínské aplikace (implantáty pro kostní tkáň) a další. Právě vápenato fosforečná skla a fosforečná skla s galliem jsou studována z hlediska možného využití v medicíně.

V předkládané diplomové práci, byla tedy studována struktura a vybrané fyzikálně chemické vlastnosti vápenato fosforečnanových skel modifikovaných oxidem gallitým/inditým.

6 LITERATURA

- [1] Ležal D., Macko P., *Nekryštalické polovodiče*, Alfa, Bratislava (1988).
- [2] Schottner J., *Nový svět v první polovině 19. století*, UPM, České Budějovice (2011).
- [3] Hlaváč J., *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha (1988).
- [4] Fanderlík M., *Hutní sklářská příručka 20*, Alfa, Bratislava (1971).
- [5] Fanderlík M., *Struktura skel*, Informatorium, Praha, (1971).
- [6] Tám Š., Tánová E., *Technologia skla 1*, Alfa, Bratislava (1992).
- [7] Frumar M., *Chemie Pevných látek I.*, Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, Katedra obecné a anorganické chemie, Pardubice (1992).
- [8] Bohuška V. a kol., *Přírodní skla*, Academia, Praha (1987).
- [9] Koudelka L., Mošner P., Rosslerová I., *Sklář a keramik 7 – 8* (2013) 155-160.
- [10] Van Wazer J. R., *Phosphorus and its Compounds*, Vol. 1, Interscience, New York (1958).
- [11] Westman A. E. R., *Modern Aspects of the Vitreous State*, London, ed. J. D. Mackenzie, Butterworths (1960).
- [12] Brow R. K., *J. Non – Cryst. Solids* **263–264** (2000) 1 – 28.
- [13] Volf M. B., *Chemie skla*. SNTL, Praha (1978).
- [14] Smrček F., Voldřich F., *Sklářské suroviny*, Informatorium, Praha (1994).
- [15] Remy W., *Anorganická chemie, Díl I*, SNTL, Praha (1961).
- [16] Valappil S. P., Ready D., Abou Neel E. A., Pickup D. M., Chrzanowski W., O'Dell L. A., Newport R. J., Smith M. E., Wilson M., Knowles J. C., *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 732–741.
- [17] Valappil S. P., Ready D., Abou Neel E. A., Pickup D. M., O'Dell L. A., Chrzanowski W., Pratten J., Newport R. J., Wilson M., Knowles J. C., *Acta Biomaterialia* **5** (2009) 1198–1210.
- [18] Ptáček L., *Nauka o materiálu*, Akademické nakladatelství CERM, Brno (2001).
- [19] Ferraro J., Nakamoto K., Brown Ch., *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier (2003).

- [20] Yamane M., Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids* **15** (1974) 153-164.
- [21] Machek V., *Kovové materiály 2*, České vysoké učení technické v Praze - fakulta dopravní, Vydavatelství ČVUT, Praha (2013).
- [22] Bártovská L., Šišková M., *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha (2005).
- [23] Ponsonnet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C., *Materials Science and Engineering C* **23** (2003) 551 – 560.
- [24] Kraus I., *Úvod do strukturní rentgenografie*, Academia Praha (1979).
- [25] Sinouh H., *Phys J. Chem. Solids* **73** (2012) 961-968.
- [26] Bunker B. C., Arnold G. W., Wilder J. A., *J. Non-Cryst. Solids* **64** (1984) 291-316.
- [27] Luo Y. R., *Comprehensive Handbook of chemical bond Energies*, CRC Press, Boca Raton (2007).
- [28] Salama S. N., EL-Batal H. A., *J. Non – Cryst. Solids* **168** (1994)179-185.
- [29] Yamane M., Mackenzie J. D., *J. Non – Cryst. Solids* **15** (1974) 153-164.
- [30] Shannon R. D., *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751-767.
- [31] Abou Neel E. A., Chrzanowski W., Knowles J. C., *Acta Biomater.* **4** (2008) 523 – 534.
- [32] Valappil S. P. et al, *adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 732-741.
- [33] Valappil S. P. et al, *Acta Biomater.* **5** (2009) 1198-1210.
- [34] Pemberton J. E., Latifzadeh L., Fletcher J. P., Risbud S. H., *Chem. Mater.* **3** (1991) 195–200.
- [35] Cornilsen B., *J. Molecular Structure* **117** (1984) 1–9.
- [36] Ilieva D., Jivov B., Bogachev G., Petkov Ch., Penkov I., Dimitriev Y., *J. Non - Cryst. Solids* **283** (2001) 195–202.
- [37] Angot E., Le Parc R., Levelut C., Beaurain M., Armand P., Cambon O., Haines J., *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 4315–4327.
- [38] Fletcher J. P., Kirkpatrick R. J., Howell D., Risbud S. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 3297-3299.
- [39] Ren J., Eckert H., *J. Phys. Chem.* **118** (2014) 15386–15403.

- [40] Bih L., Azrour M., Manoun B., Graça M. P. F., Valente M. A., *J. Spectrosc.* (2013) 1-10.
- [41] Sahaya Baskaran G., Little Flower G., Krishna Rao D., Veeraiah N., *J. Alloys Comp.* **431** (2007) 303-312.
- [42] Cornilsen B. C., *J. Molecular Structure*, **117** (1984) 1-9.
- [43] Lopez-Moreno S., Errandonea D., *Phys. Rev. B* **86** (2012) 104112.
- [44] Kirkpatrick R. J., Brow R. K., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **5** (1995) 9-21.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Vliv Ga a In na strukturu a vlastnosti vápenato-fosforečnanových skel
Autor práce	Bc. Andrea Pešavová
Obor	Materiálové inženýrství
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jana Holubová, PhD.
Anotace	Byla studována skla systémů $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{In}_2\text{O}_3)\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$. Bylo zjištěno jejich reálné složení a identifikovaná krystalická fáze. U vzorků byl stanoven molární objem, měrná hmotnost, rozpustnost ve vodě, povrchová energie a mikrotvrдость. Pomocí metody TMA byla stanovena teplota skelné transformace, teplota měknutí, koeficient skelné roztažnosti. Struktura byla určena pomocí Ramanovy spektroskopie a nukleární magnetické rezonance.
Klíčová slova	Fosforečnanová skla Struktura skel Ramanova spektroskopie Nukleární magnetická rezonance Rozpustnost ve vodě Povrchová energie Mikrotvrдость Termomechanická analýza