

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie

**Studium struktury a vlastností fosfátových a
borofosfátových skel barnatých modifikovaných
oxidy niobu a molybdenu**

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Ing. Petr Kalenda
ŠKOLITEL: prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Department of General and Inorganic Chemistry

**Study of structure and properties of barium
phosphate and borophosphate glasses modified by
niobium and molybdenum oxides**

DISSERTATION

AUTHOR: Ing. Petr Kalenda
SUPERVISOR: prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.

2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 tuto práci vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne 12.10 2017

Ing. Petr Kalenda

Na tomto místě bych chtěl v první řadě poděkovat prof. Ing. L. Koudelkovi, DrSc. za odborné vedení disertační práce a jeho vstřícný přístup. Moje poděkování také patří prof. Ing. P. Mošnerovi, Dr. za jeho cenné rady a podněty, prof. Ing. Z. Černoškovi, CSc. za měření Ramanových spekter, doc. RNDr. J. Holubové, Ph.D. za měření EPR spekter, doc. Ing. L. Benešovi, CSc. za měření rentgenové difrakční analýzy a prof. L. Montagnovi z Univerzity Lille za měření nukleární magnetické rezonance, pomoc při interpretaci a umožnění odborné stáže pod jeho vedením. Rovněž bych chtěl poděkovat mé přítelkyni a rodině za velkou trpělivost a podporu ve studiu.

Souhrn

Byla připravena a studována fosfátová a borofosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem niobičným a molybdenovým v systémech BaO-B₂O₃-P₂O₅, BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅, BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ a BaO-MoO₃-P₂O₅.

Skla ternárního systému BaO-B₂O₃-P₂O₅ byla studována v rozsáhlém koncentračním rozmezí pokrývající celou oblast sklotvornosti: 20-50 mol.% BaO, 0-40 mol.% B₂O₃ a 20-60 mol.% P₂O₅. Struktura těchto skel byla studovaná pomocí Ramanovy, ³¹P a ¹¹B MAS NMR spektroskopie. Oxid boritý se vestavuje do fosfátové sítě ve formě strukturních jednotek BO₄ a BO₃, což má za následek zvýšení teploty skelné transformace. Strmý nárůst T_g byl pozorován pouze v oblasti 0-20 mol.% B₂O₃ a svého maxima dosahuje pro sklo s 30 mol. B₂O₃, kdy je mřížka těchto trojdimenzionálně propojena přes můstky P-O-B, P-O-P a B-O-B. ¹¹B MAS NMR spektroskopie prokázala, že v oblasti 0-20 mol.% B₂O₃ jsou ve sklech pouze celky BO₄. Byla identifikována nová sloučenina Ba₅B₂P₈O₂₈ krystalizací skla o složení 50BaO.10B₂O₃.40P₂O₅.

Skla kvaternárního systému BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅ byla studována ve dvou kompozičních řadách s obsahem dosahujícím 45 mol.% Nb₂O₅ a 20 mol.% B₂O₃. Struktura těchto skel byla studována pomocí Ramanovy, ³¹P a ⁹³Nb MAS NMR spektroskopie. Na Ramanových spektrech skel s nízkým obsahem Nb₂O₅ dominuje silný vibrační pás izolovaných oktaedrů NbO₆. Na spektru skla s 30 mol.% Nb₂O₅ se objevuje nový pás, který je připisovaný vibracím Nb-O-Nb propojující oktaedry NbO₆. Tyto oktaedry jsou pak dále propojeny do trojdimenzionální sítě s podílem klastrů tvořených těmito oktaedry. Z ¹¹B MAS NMR spekter je patrné, že s rostoucím obsahem Nb₂O₅ je část BO₄ celků transformována na celky BO₃. Spektra ⁹³Nb MAS NMR ukazují na změny v délkách vazeb Nb-O v oktaedrech NbO₆ a na vznik niobátových klastrů. Niobáto-borofosfátová skla vykazují velmi vysokou chemickou odolnost a rovněž vysoké hodnoty teplot skelné transformace vzhledem k záměně slabších vazeb P-O za silnější vazby Nb-O.

Skla ternárního systému BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ byla studována ve dvou kompozičních řadách s obsahem dosahujícím 40 mol.% Nb₂O₅ a 60 mol.% BaO. Chemická odolnost skel modifikovaných Nb₂O₅ je vysoká a rychlost rozpouštění při 80°C je menší než 4-5x10⁻⁸.g.cm⁻².min⁻¹. Teplota skelné transformace vzrůstá jednak s obsahem Nb₂O₅ z 324 do 727°C, tak i s obsahem BaO v rozmezí 620-725°C. Index lomu roste výrazněji s obsahem Nb₂O₅ až k hodnotě 1,99. Vznik klastrů tvořených oktaedry NbO₆ je patrný nejen z Ramanovy spektroskopie, ale i z ³¹P MAS NMR spekter, která ukazují na nepravidelnost v transformaci

fosfátových celků ve směru $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$ jak s rostoucím obsahem Nb_2O_5 , tak i s rostoucím obsahem BaO . Studium transformace sklo-krytal bylo provedeno na dvou sloučeninách patřících do ternárního systému $BaO-Nb_2O_5-P_2O_5$: $Ba_3Nb_2(PO_4)_4O_2$ s 16,66 mol.% Nb_2O_5 (složení skla $3BaO.1Nb_2O_5.2P_2O_5$) a $BaNb_2P_2O_{11}$ s 33,33 mol.% Nb_2O_5 (složení skla $1BaO.1Nb_2O_5.1P_2O_5$). Ramanova a NMR spektra poukázala na obdobné rysy u spekter skelných a krystalických vzorků.

Skla ternárního systému $BaO-MoO_3-P_2O_5$ byla studována v rozsáhlém koncentračním rozmezí pokrývající celou oblast sklotvornosti: 10-50 mol.% BaO , 0-70 mol.% MoO_3 a 15-50 mol.% P_2O_5 . Teplota skelné transformace v řadě $(100-x)Ba(PO_3)_2-xMoO_3$ roste v rozmezí 0-40 mol.% MoO_3 . Poté dochází k jejímu poklesu s dalšími přídávky MoO_3 , zatímco koeficient teplotní roztažnosti v této kompoziční řadě vykazuje minimum při 50 mol.% MoO_3 . Z ^{31}P MAS NMR spekter je patrné, že dochází ke zkracování fosfátového řetězce vestavováním molybdátových strukturních celků. U skel s vysokým obsahem MoO_3 byla rovněž zjištěna přítomnost izolovaných PO_4 celků. V jejich Ramanových spektrech se objevuje pás 854 cm^{-1} , který je připisován vibracím vazeb $Mo-O-Mo$, což ukazuje na vznik klastrů tvořených oktaedry MoO_6 . Byla identifikována nová sloučenina $Ba(MoO_2)_2(PO_4)_2$ krystalizací skla o složení $25BaO.50MoO_3.25P_2O_5$.

Summary

Barium phosphate and borophosphate glasses modified with niobium and molybdenum oxide were prepared and studied in BaO-B₂O₃-P₂O₅, BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅, BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ and BaO-MoO₃-P₂O₅ systems.

Glasses of the ternary system BaO-B₂O₃-P₂O₅ were prepared and studied in broad concentration limits covering the whole vitrification domain: 20-50 mol% BaO, 0-40 mol% B₂O₃ and 20-60 mol% P₂O₅. Their structure was studied with combinations of Raman spectroscopy, ³¹P MAS NMR spectroscopy and ¹¹B MAS NMR spectroscopy. Boron oxide incorporates into the phosphate network in the form of BO₄ and BO₃ groups and increases their glass transition temperature. Nevertheless, the increase in T_g is only steep within the region of 0-20 mol% B₂O₃ reaching a maximum at the glasses with ~30 mol% B₂O₃, where the glass network represents a 3D-structure interlinked with P-O-B, P-O-P and B-O-B bridges. ¹¹B MAS NMR spectra revealed that only BO₄ units are present in the glasses with 0-20 mol% B₂O₃. A new compound of the composition Ba₅B₂P₈O₂₈ was identified in the crystallized glass 50BaO.10B₂O₃.40P₂O₅.

Glasses of the quaternary system BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅ were prepared and studied in two compositional series with a maximum Nb₂O₅ content of 45 mol% and maximum B₂O₃ content of 20 mol%. The glass structure was investigated by ³¹P, ¹¹B and ⁹³Nb NMR, and Raman spectroscopies. Raman spectra revealed that at low Nb₂O₅ content a strong vibrational band of isolated NbO₆ octahedra dominates the spectra. New bands appear in the Raman spectra in the glasses with 30 mol% of Nb₂O₅ that were assigned to vibrations of Nb-O-Nb bonds interconnecting NbO₆ octahedra. These octahedra are linked further into three-dimensional clusters. ¹¹B MAS NMR spectra revealed that with increasing Nb₂O₅ content new resonances of BO₄ units appear in the spectra due to the replacement of B-O-P bonds by B-O-Nb and B-O-B bonds. With an increasing Nb₂O₅ content, part of the BO₄ units is also converted to BO₃ units. ⁹³Nb MAS NMR spectra primarily reflect changes in the length of Nb-O bonds in the NbO₆ octahedra manifested in a decreasing asymmetry of the octahedra with increasing Nb₂O₅ content and the formation of niobate clusters. Niobato-borophosphate glasses reveal very high chemical durability as well as high glass transition temperatures due to the replacement of weaker P-O bonds with stronger Nb-O bonds.

Glasses of the ternary system BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ were prepared and studied in two compositional series with a maximum Nb₂O₅ content of 40 mol% and maximum BaO content of 60 mol%. The chemical durability of the Nb₂O₅-containing glasses is high and the

dissolution rate at 80°C is lower than $4-5 \times 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Their glass transition temperature increases with increasing Nb₂O₅ content from 324 to 727°C, as well as with increasing BaO content within the range 620-725°C. The index of refraction increases more steeply in glass series with increasing Nb₂O₅ content reaching the value of 1.99. Besides the Raman spectroscopy, clustering of NbO₆ octahedra is reflected also in the ³¹P MAS NMR spectra of these glasses showing on a non-monotonous transformation of phosphate units in the direction Q³→Q²→Q¹→Q⁰, both with increasing Nb₂O₅ content and BaO content. Study of the glass to crystal transformation was realized for two ternary compounds belonging to the glass-forming region of the BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ system: Ba₃Nb₂(PO₄)₄O₂ with 16.66 mol% Nb₂O₅ (glass composition 3BaO.1Nb₂O₅.2P₂O₅) and BaNb₂P₂O₁₁ with 33.33 mol% Nb₂O₅ (glass composition 1BaO.1Nb₂O₅.1P₂O₅). Raman and NMR spectra showed similar short-range structural features in these glasses and polycrystalline samples.

Glasses of the ternary system BaO-MoO₃-P₂O₅ were prepared and studied in broad concentration limits covering the whole vitrification domain: 10-50 mol% BaO, 0-70 mol% MoO₃ and 15-50 mol% P₂O₅. Glass transition temperature increases in the series (100-x)Ba(PO₃)₂-xMoO₃ in the range of 0-40 mol% MoO₃ and then decreases with a further increase in MoO₃ content, whereas the thermal expansion coefficient in series A reveals a minimum at 50 mol% MoO₃. ³¹P MAS NMR spectra of the glasses revealed depolymerization of the phosphate network, due to the incorporation of molybdate units, and isolated PO₄ groups were identified in glasses with high MoO₃ content. In glasses with high MoO₃ content, a broad band at $\sim 854 \text{ cm}^{-1}$, ascribed to Mo-O-Mo bonds, showed on the formation of octahedral clusters composed of MoO₆ units in the structure of these glasses. A new compound of the composition Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ was identified in the crystallized glass 25BaO.50MoO₃.25P₂O₅.

Obsah

1. Úvod	12
2. Teoretická část	13
2.1. Oxid fosforečný a fosfátová skla	13
2.1.1. Oxid fosforečný	13
2.1.2. Struktura a klasifikace fosfátových skel	14
2.2. Oxid boritý, borátová skla a borofosfátová skla	15
2.2.1. Oxid boritý	15
2.2.2. Struktura a klasifikace borofosfátových skel	16
2.3. Termoanalytické metody charakterizace skelných materiálů	17
2.3.1. Diferenční termická analýza	17
2.3.2. Dilatometrie	18
2.3.3. Žárová mikroskopie	19
2.4. Spektroskopické metody studia struktury skel	19
2.4.1. Ramanova spektroskopie	19
2.4.2. Nukleární magnetická rezonance	21
2.5. Fosfátová a borofosfátová skla modifikovaná oxidem niobičným a molybdenovým ..	25
2.5.1. Oxid niobičný a oxid molybdenový	25
2.5.2. Oxid niobičný ve fosfátových a borofosfátových sklech	26
2.5.3. Oxid molybdenový ve fosfátových a borofosfátových sklech	34
3. Experimentální část	41
3.1. Použité chemikálie	41
3.2. Syntéza vzorků skel	41
3.3. Příprava vzorků skel pro analýzy	42
3.4. Charakterizace skel	42
3.4.1. Stanovení měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_M	42
3.4.2. Stanovení chemické odolnosti	43
3.4.3. Diferenční termická analýza	43
3.4.4. Dilatometrie	44
3.4.5. Žárová mikroskopie	45
3.4.6. Rentgenová difrakční analýza	45
3.4.7. Ramanova spektroskopie	45
3.4.8. Elektronová paramagnetická rezonance	46
3.4.9. MAS NMR jader fosforu ^{31}P	46

3.4.10. MAS NMR jader boru ^{11}B	46
3.4.11. MAS NMR a statická NMR jader niobu ^{93}Nb	46
3.4.12. Index lomu - metoda mezního úhlu.....	47
4. Výsledky a diskuse.....	48
4.1. Borofosfátová skla systému $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	48
4.1.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	48
4.1.2. Termické vlastnosti a krystalizace skel.....	50
4.1.3. Struktura skel.....	54
4.1.3.1. Kompoziční řada A: $(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-xB}_2\text{O}_3$	54
4.1.3.2. Kompoziční řada B: $40\text{BaO-yB}_2\text{O}_3\text{-(60-y)P}_2\text{O}_5$	57
4.1.3.3. Kompoziční řada C: $(50-z)\text{BaO-zB}_2\text{O}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$	59
4.1.3.4. Kompoziční řada D: $(60-w)\text{BaO-wB}_2\text{O}_3\text{-40P}_2\text{O}_5$	60
4.1.3.5. Kompoziční řada E: $u\text{BaO-40B}_2\text{O}_3\text{-(60-u)P}_2\text{O}_5$	61
4.2. Borofosfátová skla systému $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$	63
4.2.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	63
4.2.2. Termické vlastnosti a krystalizace skel.....	64
4.2.3. Struktura skel.....	66
4.2.3.1. Kompoziční řada A: $(100-x)[0,5\text{BaO-0,1B}_2\text{O}_3\text{-0,4P}_2\text{O}_5]\text{-xNb}_2\text{O}_5$	66
4.2.3.2. Kompoziční řada B: $80[0,5\text{BaO-yB}_2\text{O}_3\text{-(0,5-y)P}_2\text{O}_5]\text{-20Nb}_2\text{O}_5$	70
4.3. Fosfátová skla systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$	72
4.3.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	72
4.3.2. Termické vlastnosti skel.....	75
4.3.3. Struktura skel.....	77
4.3.3.1. Kompoziční řada A: $40\text{BaO-xNb}_2\text{O}_5\text{-(60-x)P}_2\text{O}_5$	77
4.3.3.2. Kompoziční řada B: $y\text{BaO-20Nb}_2\text{O}_5\text{-(80-y)P}_2\text{O}_5$	79
4.3.4. Krystalizace skel.....	81
4.3.5. Studium transformace sklo-krystal.....	83
4.4. Fosfátová skla systému $\text{BaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	89
4.4.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel.....	89
4.4.2. Termické vlastnosti skel.....	92
4.4.3. Struktura skel.....	95
4.4.3.1. Kompoziční řada A: $(50-x/2)\text{BaO-xMoO}_3\text{-(50-x/2)P}_2\text{O}_5$	95
4.4.3.2. Kompoziční řada B: $50\text{BaO-yMoO}_3\text{-(50-y)P}_2\text{O}_5$	98
4.4.3.3. Kompoziční řada C: $20\text{BaO-zMoO}_3\text{-(80-z)P}_2\text{O}_5$	99
4.4.3.4. Kompoziční řada D: $(70-u)\text{BaO-uMoO}_3\text{-30P}_2\text{O}_5$	100
4.4.4. Krystalizace skel.....	102
4.4.5. Studium transformace sklo-krystal.....	104

5. Závěr	107
6. Literatura	111

1. Úvod

Anorganická skla jsou materiály, které jsou lidstvu známy po několik tisíciletí. Postupem času rostla znalost vlastností těchto materiálů a tím i použití skel různých složení. Kromě tradičních silikátových skel se pozornost začala upínat i na další typy anorganických skel jako jsou skla borátová, fosfátová, vanadátová, telurátová, chalkogenidová, halogenidová aj. I když se tato skla nevyrábějí v tak velkém množství jako již zmíněná skla silikátová, nacházejí uplatnění v širokém spektru odvětví, jako např. speciální materiály pro různé netradiční aplikace v optice, optoelektronice, elektrotechnice, lékařství, letectví aj. Výhodou skelných materiálů je možnost řízení jejich vlastností vhodnou změnou jejich složení.

Informace o sklech a jejich vlastnostech vzrůstaly již v minulých stoletích. Poznatky o struktuře skel začaly přibývat ve 20. století, nicméně ani v současné době nejsou znalosti o jejich struktuře a podmínkách potřebných ke vzniku skelného stavu stále ještě úplné. V tomto směru lze pozorovat vývoj a zdokonalování nových experimentálních metod použitelných jejich studiu. Studium difrakce neutronů nebo rentgenového záření na skelných materiálech vede zejména k získání hodnot meziatomových vzdáleností ve sklech a koordinačního čísla jednotlivých atomů. Řadu informací rovněž přináší též metoda nukleární magnetické rezonance, u níž se v posledních letech výrazně rozvinuly nové experimentální metodiky jako MAS NMR, REDOR NMR, MQMAS NMR a další. Nadále jsou též využívány metody vibrační spektroskopie, jako je např. Ramanova nebo infračervená spektroskopie.

Fosfátová a borofosfátová skla jsou na Katedře obecné a anorganické chemie studována od roku 1997 a toto studium našlo v uplynulých letech podporu zejména z prostředků Grantové agentury ČR. Předkládaná disertační práce je věnována studiu fosfátových a borofosfátových skel barnatých modifikovaných oxidem niobičným a oxidem molybdenovým. Fosfátová a borofosfátová skla modifikovaná oxidem niobičným nacházejí např. díky svým zajímavým optickým vlastnostem uplatnění v odvětvích optiky nebo optoelektroniky. Naproti tomu skla modifikovaná oxidem molybdenovým jsou v současné době především zkoumána jako materiály vhodné pro uchování radioaktivního odpadu obsahujícího molybden, vzhledem k jeho vysoké rozpustnosti ve fosfátových sklech. Cílem této disertační práce byla příprava a studium skel modifikovaných oxidem niobičným a molybdenovým, v převážně většině originálního složení, dále pak vyšetření jejich fyzikálně-chemických a termických vlastností, studium jejich struktury a nalezení vzájemných vztahů mezi strukturou a vlastnostmi skel.

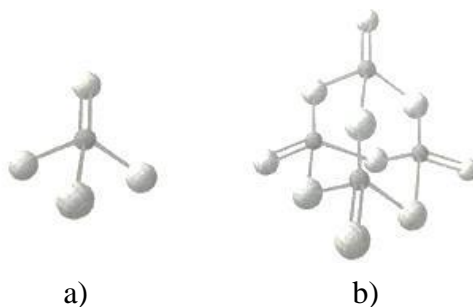
2. Teoretická část

2.1. Oxid fosforečný a fosfátová skla

2.1.1. Oxid fosforečný

Oxid fosforečný, P_2O_5 , popř. P_4O_{10} , anhydrid kyseliny fosforečné, se technicky připravuje spalováním bílého fosforu v železných bubnech za bohatého přístupu vzduchu. Obchodní produkt, bílá, sněhu podobná hmota, bývá většinou znečištěna nižšími oxidy, které lze odstranit sublimací v proudu kyslíku. V plynném stavu má oxid fosforečný vzorec P_4O_{10} a ve své čisté formě je bez zápachu. Ve styku se vzduchem okamžitě vlhne a brzy se roztéká na sirup absorpcí vody za vzniku tzv. kyseliny metafosforečné. Pro svou velkou afinitu k vodě slouží k sušení plynů a kapalin a také k odštěpování vody z chemických sloučenin nebo při chemických reakcích, zvláště v organické chemii. Oxid fosforečný se kromě sklovité amorfni modifikace vyskytuje ještě ve třech krystalických modifikacích. Ve své normální (hexagonálně romboedrické) formě je oxid fosforečný stavěn z molekul P_4O_{10} (obr. 1b) z nichž je každá složena ze čtyř tetraedrů PO_4 (obr. 1a), vzájemně propojených třemi vazbami P-O-P. Stejnou strukturu má i plynná molekula P_4O_{10} , jak ukázaly pokusy s elektronovou difrakcí [1].

Oxid fosforečný rovněž patří mezi sklotvorné oxidy. Základní strukturální jednotkou i v jeho skelné formě je dimer P_4O_{10} (obr. 1b). Jelikož je fosfor pětimocný prvek, jeden kyslík z každého tetraedru se stává tzv. koncovým kyslíkem (z anglického terminal oxygen, neboli "TO") pro zachování nábojové neutrality tetraedru. V tomto tetraedru jsou tři můstkové atomy kyslíku (z anglického bridging oxygen, neboli "BO") a jeden nemůstkový atom kyslíku (TO). V tomto ohledu se tak P_2O_5 odlišuje od SiO_2 . Délka vazeb P-BO je $\sim 1,58 \text{ \AA}$, zatímco P-TO pouze $\sim 1,43 \text{ \AA}$ a proto se tato interakce vyjadřuje dvojnou vazbou mezi fosforem a terminálním kyslíkem $P=O$, kde byla prokázána dominantní π -interakce. Na rozdíl od SiO_2 , kde jsou propojeny celky SiO_4 přes všechny čtyři vrcholy, jsou v oxidu fosforečném tetraedry propojeny pouze přes tři vrcholy [2].



Obr. 1 Struktura (a) PO_4 (b) P_4O_{10} molekul [2].

V poslední době se skla na bázi P_2O_5 intenzivně studují vzhledem k jejich různorodým aplikačním možnostem, např. alkalická aluminofosfátová skla jsou používána jako speciální hermetické zátavové materiály, zinečnatá fosfátová skla pak při přípravě neobvyklých anorganicko-organických kompozitních materiálů, fosfátová skla modifikovaná oxidem železitým pak jako materiály pro ukládání radioaktivních odpadů, biokompatibilní fosfátová skla nalézají uplatnění v medicínských odvětvích a např. fosfátová oxynitridová skla vykazují vysokou iontovou vodivost, což z nich činí materiály vhodné pro pevné elektrolyty [3].

2.1.2. Struktura a klasifikace fosfátových skel

První ucelená studie pojednávající o fosfátových sklech byla sepsána Van Wazerem v roce 1951 [4] a z hlediska struktury byla dále rozvíjena Westmanem v roce 1960 [5]. Základními stavebními jednotkami ve fosfátových sklech jsou tetraedry PO_4 . Tyto tetraedry jsou navzájem spojeny kovalentní vazbou můstkovými atomy kyslíku a existují čtyři typy těchto strukturních jednotek, které jsou klasifikovány tzv. Q^n terminologií, kde n reprezentuje počet můstkových atomů kyslíku na jeden tetraedr (schematicky znázorněno na obr. 2). Rozlišujeme: rozvětvené strukturní celky (obvykle jsou označovány jako Q^3), střední celky (Q^2), koncové celky (Q^1) a ortoskupiny (Q^0). Oxid fosforečný je vysoce hygroskopický a těkavý a jeho příprava ve skelném stavu je možná pouze v zatavených evakuovaných křemenných ampulích. Samotný skelný P_2O_5 se skládá pouze ze strukturních jednotek Q^3 . Přidávky modifikujících oxidů vedou ke vzniku nemůstkových atomů kyslíku na úkor můstkových atomů kyslíku čímž dochází ke zkrácování fosfátového, což se zpravidla projeví změnou strukturních celků v pořadí $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$. Při přidavku např. alkalického oxidu obecného vzorce R_2O lze tento jev vyjádřit pseudo-reakcí [3]:



Strukturní síť fosfátových skel lze nadále klasifikovat tzv. poměrem kyslík-fosfor ($[O]/[P]$) [3,6,7]. Pro binární fosfátová skla kompoziční řady xR_2O (nebo $R'O$)/(1-x) P_2O_5 lze koncentraci tetraedrů Q^n vypočítat na základě složení daného skla a z toho lze rovněž klasifikovat fosfáty do čtyř skupin [3,6] :

- a) Ultrafosfáty ($0 \leq x \leq 0,5$) kde jsou frakce strukturních jednotek Q^3 a Q^2 dány rovnicemi:

$$f(Q^2) = \frac{x}{1-x} \quad (2)$$

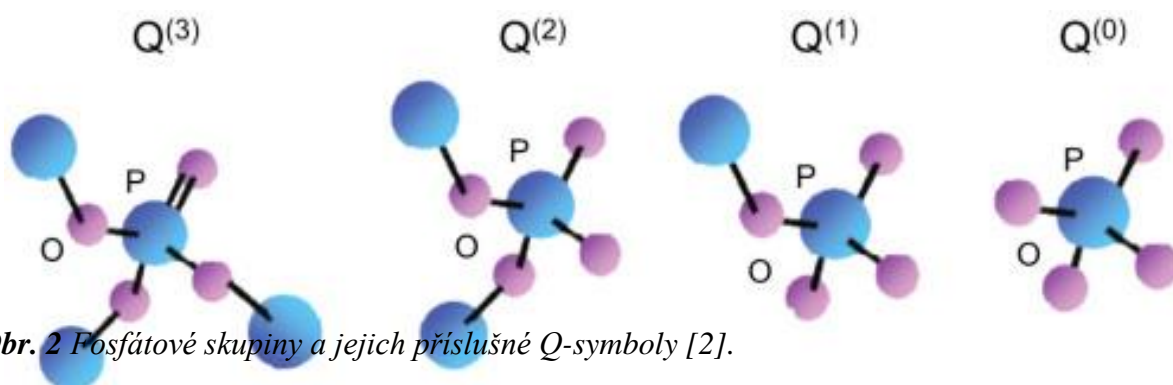
$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad (3)$$

- b) Metafosfáty ($x = 0,5$) jež obsahují strukturální celky pouze typu Q^2
- c) Polyfosfáty ($x > 0,5$) které mají strukturální síť tvořenou jednotkami typu Q^2 tvořících řetězce ukončené koncovými jednotkami Q^1 a tyto frakce jsou dány rovnicemi:

$$f(Q^1) = \frac{2x - 1}{1 - x} \quad (4)$$

$$f(Q^2) = \frac{2 - 3x}{1 - x} \quad (5)$$

- d) Ortofosfáty ($x = 0,75$) obsahují strukturální celky Q^0 (ortofosfátové celky).

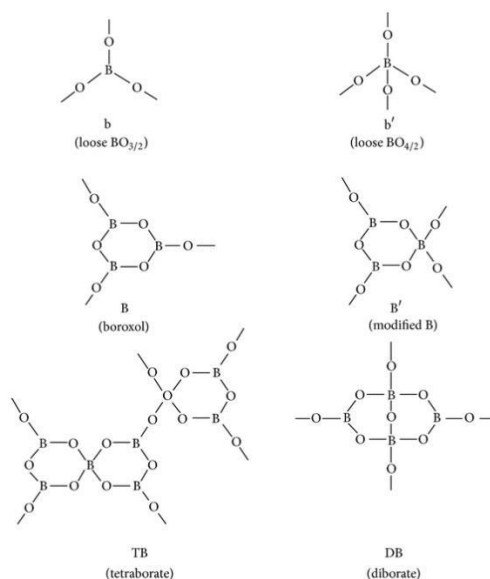


Obr. 2 Fosfátové skupiny a jejich příslušné Q-symboly [2].

2.2. Oxid boritý, borátová skla a borofosfátová skla

2.2.1. Oxid boritý

Oxid boritý, B_2O_3 , a borátová skla byly široce zkoumány, ačkoliv jejich technologické využití je častější v kombinaci s SiO_2 . Samotný B_2O_3 má ze všech oxidů nejvyšší schopnost tvořit sklo, jelikož jeho tavenina nekystalizuje ani při velmi pomalém chladnutí a pro jeho zakrystalizování je nutné pracovat pod tlakem. Základní strukturální jednotkou skelného B_2O_3 je trigonální celek BO_3 a tyto jednotky jsou navzájem propojeny do tzv. boroxolových kruhů, které se skládají ze tří navzájem propojených trigonálních BO_3 jednotek (obr. 3). Jelikož bór je v těchto celcích elektronově deficitní, může přijmout další elektrony ve formě koordinační vazby. Tato situace nastane, jestliže je dostupný oxidový ion z dalšího oxidu dodaného k samotnému B_2O_3 . Tím dochází ke vzniku tetraedrických strukturálních jednotek BO_4 . Pomocí vibrační spektroskopie bylo zjištěno, že při přidávcích různých oxidů vzniká až 5 různých typů borátových celků ve struktuře skla, které jsou znázorněny na obr. 3 [7]. Oxid boritý rovněž patří mezi trojmocné oxidy, které zvyšují chemickou odolnost fosfátových skel. Sám oxid boritý s oxidem fosforečným netvoří sklo, ale pouze krystalickou sloučeninu BPO_4 ve které se střídají tetraedrické strukturální celky PO_4 a BO_4 . Přidávky oxidu boritého k fosfátovým sklům vedou ovšem ke vzniku borofosfátových skel, která jsou v poslední době předmětem jak strukturálních, tak i aplikačních studií [6,8].

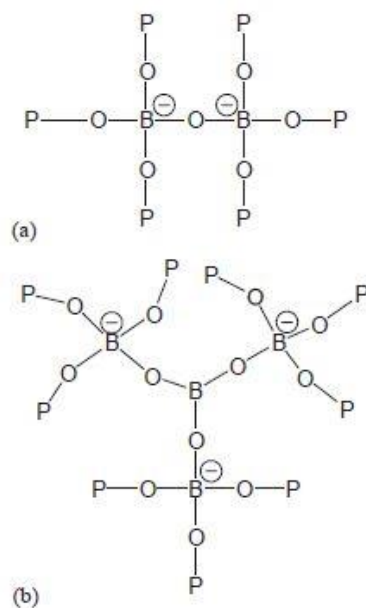


Obr. 3 Strukturní jednotky tvořící mřížku borátových skel modifikovaných ionty alkalických zemin [7].

2.2.2. Struktura a klasifikace borofosfátových skel

V práci [8] autoři studovali vestavování B_2O_3 do metafosfátových skel stříbrných za použití speciálních NMR technik a zjistili, že toto vestavování vede ke vzniku tetraedrických jednotek BO_4 , které navzájem propojují metafosfátové řetězce vazbami P-O-B-O-P, což vede k výraznému vzrůstu teploty skelné transformace. Každý tetraedr BO_4 vytváří tři vazby B-O-P a tyto strukturální celky jsou pak označovány pod souhrnným vzorcem $B(OP)_3O$. Tyto celky pak mohou dimerizovat za tvorby diborátových celků typu BO_4-BO_4 (obr. 4a). Při vyšších obsazích B_2O_3 pak vznikají tetraedrické celky mající méně než tři vazby B-O-P, což ale představuje elektrostatické problémy, protože každá přímá vazba mezi tetraedrickými skupinami implikuje akumulaci negativního náboje, který musí být kompenzován. Tudíž tetraedrické borátové celky zahrnující více než jedno spojení BO_4-BO_4 mohou být považovány za nábojově nevýhodné a proto není překvapivé, že při vzniku těchto celků dochází k současnému vzniku trigonálních jednotek BO_3 , které se mohou navázat (a tudíž stabilizovat) až na tři tetraedrické celky BO_4 (viz obr. 4b). Trigonální celky BO_3 se však vyskytují až u skel s vyššími obsahy B_2O_3 a nevstavují se do fosfátových řetězců, ani se s nimi nepropojují přes vazby B-O-P tak jako tetraedry BO_4 . Autoři [8] rovněž vyloučili možnost vzniku strukturálních jednotek BPO_4 ve sklech, kde na jeden atom bóru jsou čtyři vazby B-O-P, ale jejich výskyt omezili pouze na krystalické látky.

Podle nedávné studie borofosfátových skel pomocí 2D NMR spektroskopie [9] však bylo dokázáno, že i trigonální celky BO_3 vytvářejí vazby P-O-B³.



Obr. 4 Předpokládané uspořádání strukturní sítě stříbrných borofosfátů: (a) při nízkém obsahu B_2O_3 a (b) při vysokém obsahu B_2O_3 [8].

Přítomnost B_2O_3 také vede k částečné disproporcionaci metafosfátových strukturních celků Q^2 na celky Q^1 a Q^3 , což je jev, který u binárních fosfátových sklech modifikovaných alkalickými kovy není pozorován [3]:



a rovněž k depolymerizaci fosfátové strukturní mříže evidentní z ^{31}P MAS NMR spekter.

2.3. Termoanalytické metody charakterizace skelných materiálů

2.3.1. Diferenční termická analýza

Mezi nejběžnější metody termických analýz patří diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Z hlediska způsobu detekce kalorimetrického signálu je dále rozlišováno mezi tepelně vodivostní a kompenzační DSC. Při DTA jsou zaznamenávány rozdíly teplot mezi vzorkem a standardem při jejich současném ohřevu, popřípadě chlazení, stejným způsobem podle zvoleného teplotního programu, jímž nejčastěji bývá lineární změna teploty. Získaná DTA křivka je tedy závislostí rozdílu teplot mezi vzorkem a standardem na teplotě. Podobnou metodou jako DTA je tepelně vodivostní DSC, kdy je opět zaznamenávána závislost rozdílu teplot vzorku a standardu na teplotě, měřený rozdíl teplot je však následně přepočítáván na tepelný tok. Tímto způsobem je získána tepelně vodivostní DSC křivka závislosti tepelného toku na teplotě. U kompenzační DSC je každá změna teploty mezi vzorkem a standardem při jejich současném ohřevu, případně chlazení, kompenzována elektrickým mikro přihřevem.

Na DTA či DSC křivkách jsou tedy zaznamenány všechny fyzikální nebo chemické děje probíhající ve vzorku, které jsou spojeny s uvolněním nebo pohlcením tepla. Za standard se volí taková látka, v níž tyto děje ve zvoleném teplotním intervalu neprobíhají. Při analýze skel se na získaných křivkách mohou objevit enthalpické změny spojené zejména s krystalizací a táním. Ze schodovité změny odpovídajícímu změně tepelné kapacity vzorku může být rovněž stanovena přibližná hodnota teploty skelné transformace T_g . Tvar termoanalytických křivek je pak ovlivňován mnoha experimentálními faktory. Mezi nejdůležitější z nich patří rychlost ohřevu, úprava a uložení vzorku, zrnitost materiálu vzorku, rovnoměrné umístění termočlávkových spojů, navážka vzorku, jeho měrná hmotnost, tepelná vodivost a tepelná kapacita, tlak a složení plynné atmosféry [10].

2.3.2. Dilatometrie

Dilatometrie je metoda, při které se měří změna délky vzorku při ohřívání nebo chlazení konstantní rychlostí [10]. Na křivkách závislosti délkového protažení (l) na teplotě se projevují fázové změny prvního druhu skokem a druhého druhu zlomem.

Směrnice dilatometrické křivky při dané teplotě vyjadřuje koeficient teplotní roztažnosti α :

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p \quad (7)$$

kde l_0 je počáteční délka vzorku, l je délka vzorku po analýze a dl je prodloužení způsobené změnou teploty dT .

Pro vlastní experimentální měření se používá zařízení, které umožňuje sledovat délkové změny vzorků ve tvaru tyče, a to buď v uspořádání vertikálním, nebo horizontálním. Vzorek je umístěn v trubici z materiálu o známém koeficientu teplotní roztažnosti. Distanční tyčí z téhož materiálu se délkové změny vzorku přenášejí na dilatometrické čidlo. Mikrometrický šroub s jemnou pružinou zajišťují fixování posuvného zařízení tak, aby mechanický odpor byl proti vyvolaným délkovým změnám zanedbatelný. Část zařízení s měřeným vzorkem obklopuje trubková pec s homogenním teplotním polem, přičemž teplota se měří obvykle termoelektrickým článkem, který se dotýká povrchu vzorku. Jako indikátoru délkových změn se nejčastěji používá diferenciálního transformátoru, jehož pohyblivé jádro je spojeno s distanční tyčí. Jiné možnosti indikace jsou opticko-mechanické, tenzometrické, interferometrické aj.

2.3.3. Žárová mikroskopie

K dosud méně rozšířeným metodám studia termického chování skel patří žárová mikroskopie (Hot-stage microscopy HSM). Tato metoda, alternativně nazývaná také jako optická dilatometrie, je nejvíce využívána v oblasti studia průběhu smršťování a objemových změn při výpalu keramických materiálů a také v oblasti studia obdobných změn při řízené krystalizaci skel [11] vedoucí ke vzniku sklokeramických materiálů. Vhodně řízenou krystalizací skel lze totiž zvýšit jejich pevnost, aniž by došlo k výrazným změnám některých optických vlastností. Nespornou výhodou metody HSM proti konvenčním dilatometrickým metodám (TD, TMA, DMA) je možnost studia materiálu tzv. „in situ“, tj. bez působení externích sil. Další velkou výhodou je analýza změn několika geometrických faktorů současně, čímž se minimalizuje vliv případné anizotropie vzorku. Výhoda této „bezkontaktní“ metody spočívá také v tom, že na rozdíl od konvenčních dilatometrických technik může být vzorek sledován i při teplotách vyšších než je teplota jeho měknutí.

Princip HSM spočívá ve sledování rozměrových a tvarových změn vzorku při jeho zahřívání na základě analýzy jeho obrazu. K analýze se zpravidla používají práškové vzorky, vylisované definovaným tlakem zpravidla do formy válců a krychlí o velikosti 3-4 mm. Analyzovat lze samozřejmě i objemové vzorky. Kromě zvoleného teplotního režimu (teplotní interval, rychlost ohřevu) je velice důležitá také volba nosiče vzorku. Nejčastěji se používají destičky definované tloušťky a čistoty z platiny, korundu a grafitu. Geometrické změny se vyhodnocují pomocí obrazové analýzy ze změn průmětu vzorku, který je u nejmodernějších typů žárových mikroskopů nepřetržitě monitorován pomocí CCD kamery (z jedné strany je vzorek osvětlován výkonnou halogenovou lampou a z druhé snímán kamerou). Primárním výstupem analýzy je tzv. žárově mikroskopická křivka (ŽM křivka), představující závislost relativních změn délky, šířky a plochy vzorku na teplotě. Dále se sleduje změna úhlu otavení hran a změna kontaktního úhlu vůči podložce. Výsledkem analýzy je charakterizace studovaného materiálu pomocí teplotních bodů a teplotních oblastí, jejichž znalost je důležitá pro optimalizaci technologického procesu při tepelném zpracování materiálů.

2.4. Spektroskopické metody studia struktury skel

2.4.1. Ramanova spektroskopie

Podstatou Ramanovy spektroskopie je měření rozptylu monochromatického záření, ke kterému dochází při interakci tohoto záření s molekulami měřené látky. Vlnová délka

tohoto budícího monochromatického záření musí být volena tak, aby ležela za krátkovlnnou absorpční hranou, záření nesmí tedy být vzorkem absorbováno (neboli nesmí mít dostatečnou energii k iniciaci elektronových přeskoků). Většina tohoto monochromatického záření však látkou projde, část je absorbována a jen zhruba u cca 10^{-4} z celkového počtu fotonů dojde k jejich rozptylu po interakci s molekulami studované látky. Při dopadu fotonu na molekulu může dojít ke dvěma druhům srážek, a to buď pružným, nebo nepružným. Při dokonale pružné srážce (tzv. elastický rozptyl) se energie kvanta nezmění a rozptýlené světlo má stejnou frekvenci jako světlo dopadající a dochází k tzv. Rayleighovu rozptylu (na obr. 5 je proces označen jako „Rayleigh“). V případě nepružné srážky (tzv. neelastický rozptyl) dochází k vzájemné výměně energie mezi fotony a molekulami měřené látky a pouze tyto neelasticky rozptýlené fotony díky právě zmíněné výměně energie nesou v sobě informaci o studované látce. V tomto případě pak mohou nastat dvě situace [10]:

- a) foton excitačního monochromatického záření předá část své energie dané molekule a dojde ke zvýšení její vibrační energie. Energie fotonu se sníží a vznikne Ramanovo záření o vyšší vlnové délce (na obr. 5 proces označen „Stokes“)
- b) foton naopak převezme část vibrační energie od molekuly a vznikne záření o nižší vlnové délce (na obr. 5 proces označen „Anti-Stokes“)

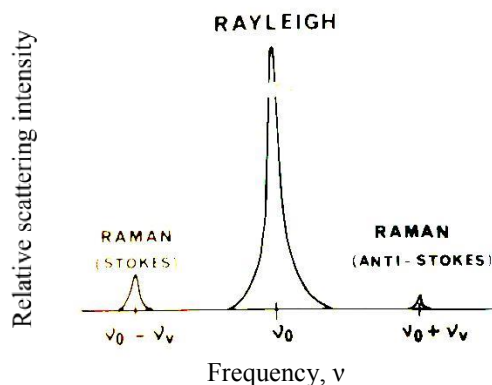
Takto vyměňována energie je nicméně kvantována, tzn.:

$$\Delta h\nu = E_1 - E_2 \quad (8)$$

a pokles energie fotonu, resp. jeho nárůst odpovídá energetickému rozdílu mezi dvěma stacionárními stavy molekuly, jimž přísluší energie E_1 a E_2 , např. tedy mezi definovanými hladinami vibrační energie. Výsledkem jsou vedle intenzivního pásu, který má stejnou frekvenci jako měly dopadající fotony (Rayleighův rozptyl) i satelitní pásy, které mají nižší intenzitu a nazývají se jako Stokesovy a anti-Stokesovy pásy). Tyto pásy jsou symetricky rozloženy na obě strany kolem základní frekvence ν_0 (viz obr. 5) a posun těchto frekvencí dává informace o vibračních stavech molekuly a jsou pro danou látku charakteristické. Frekvence vzniklého záření z Ramanova rozptylu je dána rovnicí:

$$\Delta\nu = \nu_0 \pm \nu_\nu \quad (9)$$

kde ν_0 je frekvence iniciačního záření ν_ν je frekvence odpovídající Stokesovým, resp. anti-Stokesovým pásům. Součtová frekvence vzniklého záření pak představuje tzv. anti-Stokesovu linii a rozdílová pak tzv. Stokesovu linii.



Obr. 5 Ramanův a Rayleighův rozptyl excitačního záření frekvence ν_0 [12,13].

V případě, že jsou všechny atomy v základním stavu, jsou možné jen Stokesovy přechody, nicméně při laboratorních teplotách je již část molekul v excitovaných stavech a na výsledném spektru se pak objeví i anti-Stokesovy linie. Jelikož ale přítomnost elektronů ve vyšších vibračních stavech je méně pravděpodobná, tak jsou anti-Stokesovy linie méně intenzivní a obecně méně používané [10].

Ramanův rozptyl je důsledkem toho, že dopadající světlo indukuje v molekule dipólový moment μ . Ve směru dipólmomentu pak může být vyvolána i změna polarizovatelnosti molekuly, což je základní podmínka aktivity v Ramanově spektroskopii. Velikost indukovaného dipólmomentu je totiž přímo úměrná polarizovatelnosti, která vyjadřuje ochotu, resp. snadnost, s níž je molekula polarizována a platí následující jednoduchý vztah:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (10)$$

kde E je intenzita elektromagnetického pole světelné vlny a α je polarizovatelnost.

2.4.2. Nukleární magnetická rezonance

Jádra některých atomů, které mají magnetický moment, jsou schopná v silném magnetickém poli absorbovat elektromagnetické záření z oblasti krátkých rádiových vln, při které dochází k rozštěpení energetických hladin jader s nenulovým výsledným spinovým kvantovým číslem na určité diskrétní energetické hladiny (tzv. Zeemanovo štěpení). Aktivní jsou však v NMR pouze jádra s nenulovým spinem, který je daný součtem individuálních spinových kvantových čísel protonů a neutronů. Jsou to především jádra s výsledným spinovým kvantovým číslem $1/2$, např. ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C , ^{15}N aj. Jádra s vyšším kvantovým číslem (kvadrupólová jádra) NMR signál také poskytují, spektra jsou ale často velice složitá a interpretace je pak poměrně obtížná. Počet hladin vzniklých Zeemanovým štěpením závisí na spinovém kvantovém čísle I a je dán vztahem $2I + 1$ (I je celistvým

násobkem $\frac{1}{2}$ a má pro každý izotop určitou hodnotu). Každá energetická hladina má určitou hodnotu energie, pro kterou platí vztah:

$$E = E_0 + \gamma \hbar m B_0 \quad (11)$$

kde E_0 - energie původní (nerozštěpené) hladiny

γ - gyromagnetický poměr daného jádra

m - magnetické kvantové číslo

B_0 - magnetická indukce vnějšího magnetického pole

U jader s hodnotou spinového kvantového čísla $\frac{1}{2}$ dochází k rozštěpení původní energetické hladiny na dvě hladiny s energiemi E_1 (nesouhlasná orientace k orientaci vnějšího magnetického pole, $m = -\frac{1}{2}$) a E_2 (souhlasná orientace, $m = +\frac{1}{2}$), platí že $E_1 > E_2$. Mezi oběma energetickými stavy jaderného magnetického momentu jádra jsou možné přechody doprovázené výměnou energie (energetických kvant ΔE). Rozdíl energií obou stavů (ΔE) je tím větší, čím větší je intenzita vnějšího magnetického pole [14].

Vektor magnetického momentu jádra orientovaný ve vnějším magnetickém poli (B_0) do určitých energetických hladin není v klidu, ale koná precesní pohyb kolem osy vnějšího magnetického pole. Frekvence precesního pohybu (ν_0) (tzv. Larmorova frekvence) je přímo úměrná indukci vnějšího magnetického pole (B_0):

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 (1 - \sigma^*) \quad (12)$$

kde σ^* je tzv. stínící konstanta. Její velikost závisí na elektronové hustotě v okolí jádra. Z toho vyplývá, že rezonanční frekvence jednoho jádra ν_0 s různým okolím elektronových hustot, tedy i s různými stínícími konstantami, se liší i při použití magnetického pole o stejné indukci.

Aby došlo k absorpci energie vysokofrekvenčního pole ΔE měřeným systémem při dané hodnotě vnějšího pole B_0 , musí být frekvence vysokofrekvenčního magnetického pole (ν) rovna frekvenci precesního pohybu vektoru jaderného magnetického momentu (ν_0). Rezonanční podmínku lze poté definovat následujícími vztahy [14]:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \quad (13)$$

Frekvenci rádiových vln není možné nastavit s dostatečnou přesností, proto se používají relativní hodnoty frekvencí, označované jako chemický posun, který odpovídá vzdálenosti Larmorovy frekvence daného pásu zkoumané látky, ω_p , od rezonanční frekvence standardu, ω_{ref} , kterým nejčastěji bývá pro NMR spektra jader fosforu ^{31}P kyselina fosforečná (H_3PO_4).

$$\delta = \frac{\omega_p - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (14)$$

V pevné látce nacházející se ve vnějším magnetickém poli dochází k několika interakcím, které ovlivňují výsledné spektrum. Jednak je to magnetická dipól-dipólová interakce, magnetické stínění a u jader se spinovým kvantovým číslem $I > \frac{1}{2}$ dochází též k tzv. kvadrupólové interakci.

Celkový Hamiltonián NMR tak nabývá tvaru [14]:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{rf} + \hat{H}_D + \hat{H}_{ms} + (\hat{H}_Q) \quad (15)$$

kde \hat{H}_z - Hamiltonián Zeemanovy interakce

\hat{H}_{rf} - Hamiltonián interakce spinů s periodickými změnami magnetické složky záření

\hat{H}_D - Hamiltonián dipól-dipólové interakce

\hat{H}_{ms} - Hamiltonián magnetického stínění

\hat{H}_Q - Hamiltonián kvadrupólové interakce ($\hat{H}_Q = 0$ pro $I = \pm \frac{1}{2}$)

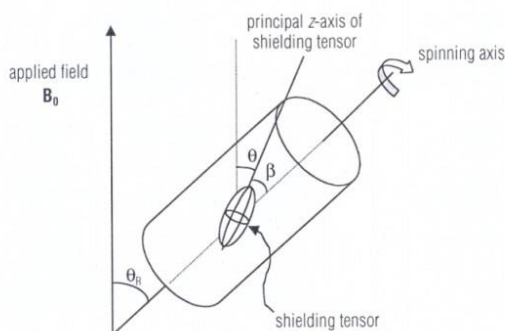
V obecném případě všechny výše uvedené interakce vedou ke značnému rozšíření a rozmytí spekter, takže získání chemické informace z takových spekter není možné. Vzhledem k tomu, že však v Hamiltoniánu chemického stínění i Hamiltoniánu dipól-dipólové interakce se vyskytuje člen $(3 \cos^2 \vartheta - 1)$, kde ϑ je úhel orientace jaderného spinu vůči vnějšímu magnetickému poli, je možné dosáhnout zjednodušení těchto vztahů rotací vzorku pod magickým úhlem $\vartheta = 54,74^\circ$ (tzv. Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, neboli MAS NMR). Jedinou podmínkou je, že rychlost rotace vzorku musí být rychlejší než interakce, kterou se snažíme odstranit.

Schéma metody MAS-NMR je uvedeno na obr. 6. Vzhledem k tomu, že v Hamiltoniánu chemického stínění i Hamiltoniánu dipól-dipólové interakce se vyskytuje člen $(3 \cos^2 \delta - 1)$, kde δ je úhel orientace jaderného spinu vůči vnějšímu magnetickému poli, je možné dosáhnout zjednodušení těchto vztahů rotací vzorků pod tzv. magickým úhlem:

$$\delta = 54,74^\circ \quad (16)$$

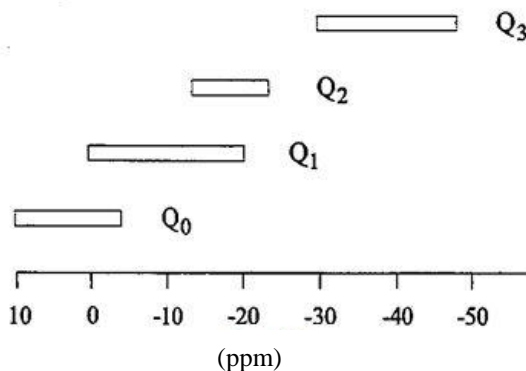
Jedinou podmínkou je, že rychlost rotace vzorku musí být rychlejší než interakce, kterou se snažíme odstranit. V praxi vzorek rotuje pod tímto úhlem velmi vysokou rychlostí (až 60 kHz) [14]. Metoda MAS odstraňuje rozšíření spektra kvadrupólových jader vyplývajících z kvadrupólových interakcí prvního řádu, ale neodstraňuje rozšíření způsobené

interakcemi vyššího řádu, které mají úhlové závislosti jiné než $(3 \cos^2 \delta - 1)$, což je eliminující pro MAS. Ve složitých spektrech vzorků, které obsahují rozličné vzájemně se překrývající polohy, odstranění rozšíření pásů způsobených interakcemi vyššího řádu může být významné a může být dosaženo rotacemi pod více než jedním úhlem buď současně, jako u metody Double Rotation (DOR) nebo následně jako u metody Double Angle Spinning (DAS). Novou a velmi slibnou metodou, která nepožaduje složité a křehké technické vybavení představuje metoda MQMAS NMR (Multiple Quantum Spinning Nuclear Magnetic Resonance). Často se také používá tzv. spin-echo experimentů.



Obr. 6 Schéma MAS NMR experimentu. Vzorek je roztočen vysokou rychlostí ve válcové komoře podél osy orientované vůči aplikovanému poli B_0 pod magickým úhlem $54,74^\circ$ [14].

Studium NMR spekter jader ^{31}P ($I = 1/2$) je hojně využíváno ke studiu struktury fosfátových skel a skel obsahujících fosfátové skupiny (borofosfátová skla). U fosfátových skel poskytuje získané spektrum jader ^{31}P především informaci o počtu strukturních celků Q^n . Změna chemického posunu daného signálu ukazuje na změnu druhu vazeb a atomů. Změny plochy pak odpovídají relativní změně zastoupení různých typů strukturních celků Q^n . Mustarelli ve své práci [15] uvádí intervaly chemických posunů, které jsou charakteristické pro jednotlivé strukturní skupiny Q^n ve fosfátových sklech (obr. 7).



Obr. 7 Intervaly hodnot chemických posunů jednotlivých fosfátových strukturních celků [15].

Naproti tomu borofosfátová skla umožňují využít ke studiu své struktury nejen jader ^{31}P , ale též jader ^{11}B . Jak již bylo řečeno v sekci 2.2.2., atomy bóru v borofosfátových sklech vytvářejí strukturní celky dvojího druhu. Jednak jsou to tetraedrické celky BO_4 a jednak celky BO_3 se strukturou trigonálně-planární. Tyto borátové celky dávají odlišný signál v NMR spektrech, takže je možné spolehlivě identifikovat ve sklech vzájemné zastoupení těchto dvou strukturních celků. Rezonanční pásy strukturních celků BO_3 vykazují maxima v oblasti kladného chemického posunu + (5-15) ppm ku H_3BO_3 . Rezonanční pásy strukturních celků BO_4 se naopak vyznačují zápornými hodnotami chemického posunu -(1-4) ppm. Hodnota chemického posunu rezonančních pásů jednotek BO_4 přináší informaci o druhu atomů ve druhé koordinační vrstvě. V borofosfátových sklech obsahující oxid kovu M_aO_b se dají rozlišit různé strukturní BO_4 celky typu $\text{B(OP)}_{4-n}(\text{O})_n$.

2.5. Fosfátová a borofosfátová skla modifikovaná oxidem niobičným a molybdenovým

2.5.1. Oxid niobičný a oxid molybdenový

Oxid niobičný, Nb_2O_5 , se získává odvodněním svého hydrátu, kyseliny niobičné, nebo žíháním sulfidu, nitridu či karbidu niobu na vzduchu, jako bílý prášek nerozpustný ve vodě (měrná hmotnost $4,46 \text{ g.cm}^{-3}$, teplota tání $1460 \text{ }^\circ\text{C}$). Při tavení reaguje s alkalickým hydrogensíranem, uhličitánem nebo hydroxidem, což je známkou, že jde o amfoterní oxid; jeho kyselá povaha nicméně daleko převažuje. Žíháním v proudu vodíku je schopen Nb_2O_5 odštěpit určité množství kyslíku, aniž by se změnila jeho mřížková struktura. Teprve když obsah kyslíku klesne pod podíl odpovídající vzorci $\text{NbO}_{2,40}$, vzniká vedle první fáze ještě nová a to oxid niobičtý NbO_2 . Oxid niobičný je polymorfní a obvykle se získává v modifikaci stálé za nízké teploty, a to i když byl při přípravě krátkou dobu žíhán. Jeho nejběžnější formou je monoklinický $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ s komplexní strukturou s buňkou obsahující 28 atomů niobu a 70 atomů kyslíku, přičemž 27 atomů niobu je oktaedricky koordinovaných a jeden tetraedricky [1].

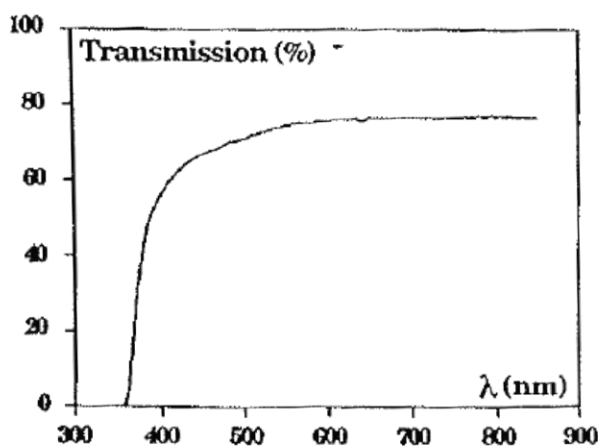
Nejstálějším oxidem molybdenu je oxid molybdenový MoO_3 , který se proto získává jako konečný produkt při oxidaci molybdenu či jeho sulfidů vzdušným kyslíkem. Oxid molybdenový tvoří jemný bílý prášek hustoty 4.5 g.cm^{-3} , který při zahřívání žloutne. Taje bez rozkladu při 791°C a v blízkosti teploty tání začíná sublimovat. Ve vodě je málo rozpustný, nerozpouští se ani ve většině běžných kyselin, je však rozpustný v kyselině fluorovodíkové a koncentrované kyselině sírové. Snadno se rozpouští v alkalických loužích a ve vodných roztocích amoniaku a uhličitánů za vzniku molybdenanů, tj. solí obecného vzorce $\text{M}_2[\text{MoO}_4]$.

Rovněž lze snadno získat i oxid molybdeničitý MoO_2 . Pozoruhodné je existence přechodných oxidů Mo_9O_{26} a Mo_8O_{23} u nichž jde o definované sloučeniny s charakteristickou strukturou i přes jejich komplikované složení [1].

2.5.2. Oxid niobičný ve fosfátových a borofosfátových sklech

Fosfátová a borofosfátová skla modifikovaná oxidem niobičným vykazují nelineární optické vlastnosti, což z nich činí materiály vhodné pro různá optická zařízení, jako jsou např. ultrarychlé optické přepínače [16-21]. Rovněž jsou zkoumány z hlediska jejich možného využití jako materiálů pro uchování radioaktivního odpadu nebo též jako materiálů vhodného pro dotaci ionty vzácných zemin pro nová laserová skla [22].

V práci T. Cardinala aj. [23] byly popsány termické a optické vlastnosti skel systému $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-NaPO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ společně se studiem struktury pomocí Ramanovy spektroskopie v kompoziční řadě $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(1-x)(0,95NaPO}_3\text{-0,05Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ s obsahem oxidu niobičného v rozmezí 0-43 mol.%. Skla byla připravována z komerčně dostupných práškových materiálů Nb_2O_5 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a NaPO_3 . Všechna obdržená skla byla čirá a transparentní. Autoři [23] zjistili, že teplota skelné transformace stoupá s rostoucím obsahem Nb_2O_5 , stejně jako měrná hmotnost těchto skel. Získaná skla jevila vynikající propustnost ve viditelné až blízké infračervené oblasti. Na obr. 8 je pak pro příklad uvedeno transmisní spektrum skla obsahujícího 43 mol% Nb_2O_5 a v tabulce 1 jsou pak uvedeny hodnoty krátkovlnné absorpční hraně, λ_c , energie odpovídající této krátkovlnné absorpční hraně, E_c , a hodnoty lineárního, n_0 , a nelineárního indexu lomu, n_2 . Vlnová délka krátkovlnné absorpční hraně nepatrně roste s rostoucím obsahem Nb_2O_5 stejně tak jako rostou hodnoty lineárního a nelineárního indexu lomu.



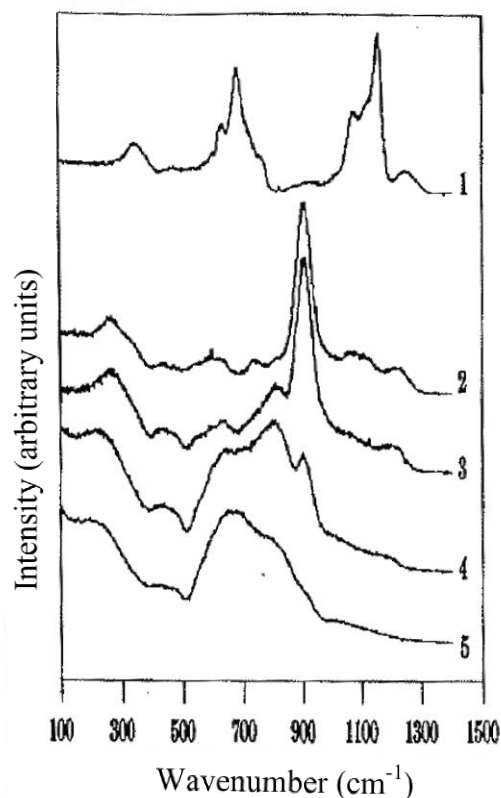
Obr. 8 Transmisní spektrum skla obsahující 43 mol% Nb_2O_5 [23].

Tab. 1 Hodnoty krátkovlnné absorpční hrany, λ_c , energie odpovídající této krátkovlnné absorpční hraně, E_c , hodnoty lineárního, n_0 , a nelineárního indexu lomu, n_2 [23].

Nb ₂ O ₅ (mol. %)	Nb ₂ O ₅ (mol./cm ³)	λ_c (nm)	E_c (eV)	n_0 (± 0.005)	n_2 ($10^{-19} \text{m}^2/\text{W}$)
matrix	0.0			1.48	0.9 ± 0.4
11.3	0.0051	310	4.00	1.61	2.2 ± 0.3
21.6	0.0092	328	3.8	1.72	2.7 ± 0.3
37.0	0.0154	346	3.6	1.84	5.2 ± 0.5
39.4	0.0166	352	3.5	1.89	7.3 ± 0.6
43.0	0.0179	358	3.5	1.96	8.0 ± 0.8

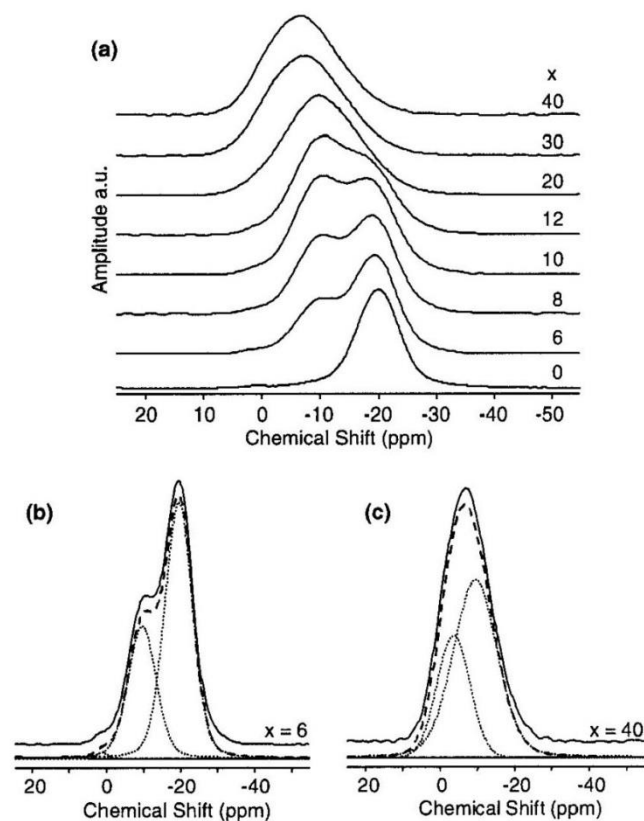
Autoři [23] rovněž studovali Ramanova spektra těchto skel (obr. 9). Spektrum výchozího skla (označeno jako 1) obsahuje jak vibrační pás 1270 cm⁻¹, který přísluší asymetrickým vibracím nemůstkových atomů kyslíku ve fosfátových strukturních celcích, tak i vibrační pásy příslušející symetrickým valenčním vibracím těchto celků při 1050 a 1120 cm⁻¹ a rovněž pás při 685 cm⁻¹ příslušící symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíků. Přidavky oxidu niobičného vedou ke vzniku intenzivních vibračních pásů při 900 cm⁻¹ pro vzorky skla s obsahem 21,6 a 37 mol% Nb₂O₅ a také pásů při 800 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹ pro vzorky s nejvyššími obsahy oxidu niobičného. Tyto pásy autoři připisují při nízkých koncentracích Nb₂O₅ tvorbě izolovaných oktaedrů NbO₆ s krátkou vzdáleností vazeb Nb-O, která přispívá k vibraci při 900 cm⁻¹. Jak roste koncentrace oxidu niobičného, objevuje se nový pás při 800 cm⁻¹, který je připisován vzniku vrcholem propojených oktaedrů NbO₆ pravděpodobně ve formě řetězců Nb-O-Nb. Pro skla s nejvyššími obsahy oxidu niobičného je vibrační pás 650 cm⁻¹ připisován vibracím trojrozměrných klastrů tvořených oktaedry NbO₆.

I v další práci se T. Cardinal aj. [24] věnovali sklům řady Nb₂O₅-NaPO₃-Na₂B₄O₇, kde se zaměřili na studium těchto skel metodou EXAFS a na výpočty susceptibility prvního a třetího řádu. Pomocí metody EXAFS autoři [24] zjistili, že délka vazeb Nb-O je charakteristická pro atom niobu v oktaedrické pozici a se zvyšujícím se obsahem Nb₂O₅ se oktaedr NbO₆ stává čím dál tím méně deformovaným. Dále pak uvádějí, že při nižších koncentracích Nb₂O₅ vzdálenost mezi atomy Nb ve vazbě Nb-O-Nb činí 0,340 nm a vzhledem k délce vazby Nb-O je úhel řetězce Nb-O-Nb menší než 180°. Vyšší koncentrace Nb₂O₅ pak způsobují, že vzdálenost mezi atomy Nb ve vazbě Nb-O-Nb vzroste na 0,400 nm, díky čemuž autoři potvrzují vznik sítě Nb-O-Nb v těchto borofosfátových sklech.

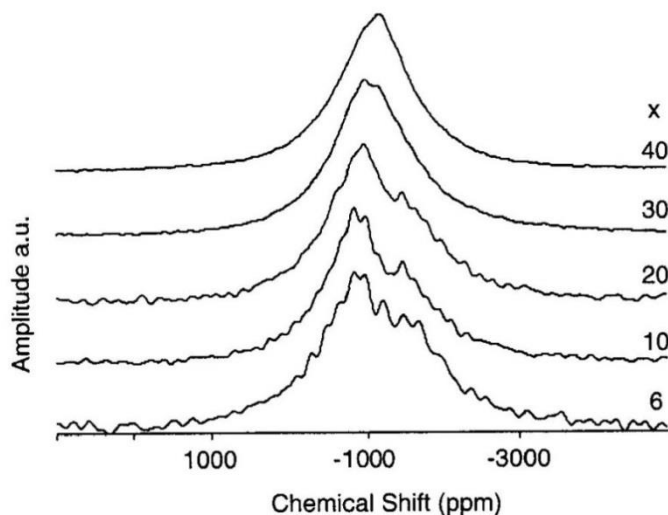


Obr. 9 Ramanova spektra skel kompoziční řady $\text{Nb}_2\text{O}_5-(1-x)(0,95\text{NaPO}_3-0,05\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ kde $x=0$ (1); $x=11.3$ (2); $x=21.6$ (3); $x=37.0$ (4); $x=43.0$ (5) [23].

V práci A. Flambarda aj. [25] byla studována sodná niobáto-fosfátová skla v kompoziční řadě $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ s obsahem v rozmezí 0-40 mol.% Nb_2O_5 metodou nukleární magnetické rezonance jader ^{31}P , ^{93}Nb a ^{17}O NMR. Při přípravě vzorků skel obohacených o izotop kyslíku ^{17}O byl oxid niobičný přidáván do NaPO_3 obohaceného o tento izotop. Spektra jader ^{31}P jsou ukázána na obr. 10a. Spektrum výchozího skla bez obsahu Nb_2O_5 ($x = 0$) obsahuje hlavní rezonanci při -20 ppm, která je charakteristická pro strukturní celky typu Q^2 . Slabý rezonanční signál při +2 ppm je připisována strukturním celkům typu Q^1 , což ukazuje na malý přebytek Na_2O ve složení tohoto skla. Tuto rezonanci lze pak pozorovat až po vzorek skla s $x = 12$, než je překryta jinou rezonancí. Se zvyšujícím se obsahem Nb_2O_5 intenzita rezonance celků Q^2 klesá a ve spektrech se objevuje nová rezonance. Pro vzorek skla s $x = 6$ se tato nová rezonance objevuje při -9 ppm a je připisována strukturním celkům typu Q^1 . Pro vzorky skel s $x \geq 20$ rezonance strukturních celků Q^2 zůstává již jen jako rameno rezonance celků Q^1 při -9 ppm. Spektra vzorků s $x = 6$ a $x = 40$ byla rozložena a rozklady rezonančních pásů jsou zobrazeny na obr. 10b a 10c.



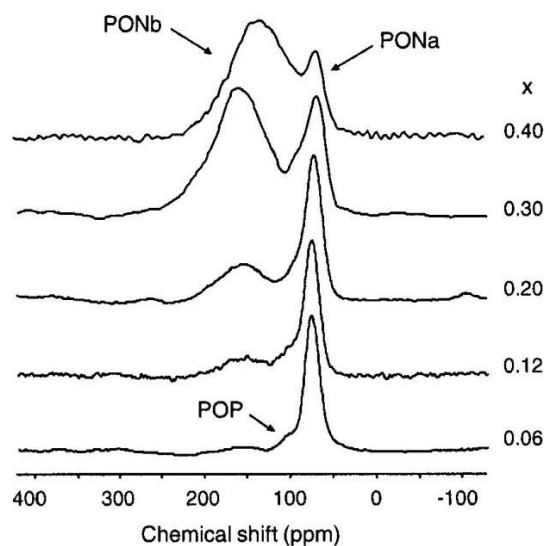
Obr. 10 (a) ^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$. Rozklad vzorku $x=6$ (b) a $x=40$ (c) [25].



Obr. 11 ^{93}Nb echo MAS NMR spektra skel kompoziční řady $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ [25].

Na obr. 11 jsou zobrazena MAS NMR spektra jader ^{93}Nb . Z těchto spekter je patrné, že metoda MAS nedokáže odstranit kvadrupólové rozšíření spekter (nukleární spin izotopu ^{93}Nb $I=9/2$). Nicméně pro vzorky skel s nízkým obsahem Nb_2O_5 se spektra skládají ze dvou rezonancí (-1000 a -1500 ppm). Tyto rezonance autoři [25] připisují oktaedrům NbO_6 propojeným navzájem hranou (-1000 ppm), zatímco rezonanci při -1500 ppm připisují

oktaedřum propojenými svými vrcholy. Pro vzorky skel s $x = 30$ a 40 mol% Nb_2O_5 se objevuje ve spektrech pouze jedna rezonance oktaedřů NbO_6 propojených navzájem hranou, která se navíc posunuje z -1000 na -1250 ppm. Tyto výsledky jsou ve shodě s výsledky T. Cardinala aj. [23].

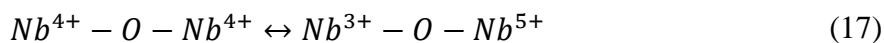


Obr. 12 MAS NMR spektra jader ^{17}O skel $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ měřena metodou spinového echa [26].

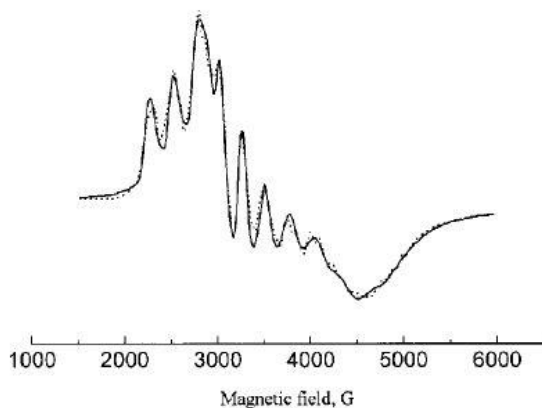
V navazujících pracech se opět A. Flambard aj. [26,27] věnovali sklům kompoziční řady $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)\text{NaPO}_3$ s obsahem oxidu niobičného v rozmezí 0-40 mol%. V práci [26] věnovali pozornost studiu vybraných fyzikálních vlastností skel. Strukturu těchto skel studovali pomocí Ramanovy spektroskopie, rentgenové fluorescenční spektroskopie, ale zejména metodou nukleární magnetické rezonance, kdy měřili NMR spektra jader ^{93}Nb a ^{17}O na spektrometru s magnetickým polem 18,8 T, díky čemuž získali spektra s vyšším rozlišením než v práci [25]. Na obr. 12 jsou uvedena MAS NMR spektra jader ^{17}O skel této kompoziční řady. Pro spektrum výchozího skla ($x = 0$) je rezonance při $+88$ ppm připisována atomům kyslíku ve vazbě $\text{P-O}^-\dots\text{Na}^+$ a rezonance při $+127$ ppm atomům kyslíku ve vazbách P-O-P. Při přidavku Nb_2O_5 do těchto skel se pak objevuje nová rezonance při $+150$ ppm, která je připisována atomům kyslíku ve vazbách P-O-Nb; intenzita této rezonance roste s rostoucím obsahem Nb_2O_5 .

R.R. Rakhimov aj. [28] se zabývali identifikací Nb^{4+} iontů pomocí elektronové paramagnetické rezonance (EPR) ve sklech $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ s obsahem Nb_2O_5 v rozmezí 7,6-13,6 mol%, přičemž složení volili tak, aby molární poměr $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 1:5$ byl stejný pro všechny vzorky. Na obr. 13 je uvedeno EPR spektrum skla o složení $34\text{Li}_2\text{O-11Nb}_2\text{O}_5\text{-55P}_2\text{O}_5$. Vzhledem k vysokému šumu při vyšších teplotách bylo měření

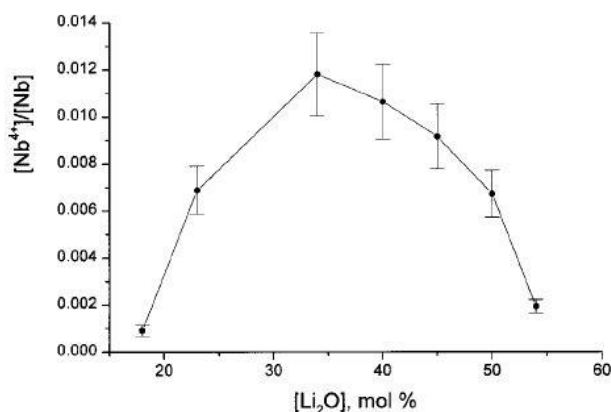
prováděno při teplotě 100 K, kdy je na spektrech viditelný signál příslušející iontům Nb^{4+} . Autoři z těchto měření usuzují, že nevznikají izolované ionty Nb^{4+} , ale vznikají propojené páry těchto iontů, u nichž může nastat reverzibilní teplotní disproportionace podle rovnice:



u které je však při nižších teplotách rovnováha posunuta směrem ke vzniku Nb^{4+} párů.



Obr. 13. EPR spektrum skla o složení $34Li_2O-11Nb_2O_5-55P_2O_5$ měřené při teplotě 100K [28].

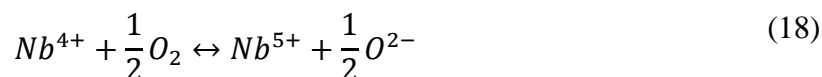


Obr. 14 Relativní množství Nb^{4+} iontů, $[Nb^{4+}]/[Nb]$ na obsahu Li_2O při teplotě 77K [28].

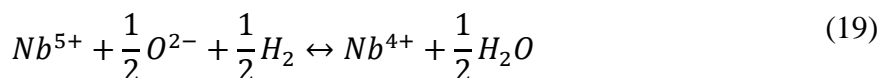
Pro vyšetření vztahu mezi koncentrací Li^+ iontů a koncentrací iontů Nb^{4+} autoři stanovili poměr $[Nb^{4+}]/[Nb]$ a na obr. 14 je pak uvedena závislost relativního množství Nb^{4+} na obsahu Li_2O v těchto sklech, které vykazuje maximum mezi 30-40 mol% Li_2O , z čehož se lze domnívat, že malé množství Li^+ iontů nejprve stabilizuje páry iontů Nb^{4+} , ale při vyšších obsazích způsobí jejich disproportionaci.

V práci [29] byl studován vztah mezi koncentrací iontů Nb^{4+} a atmosférou temperace skel, která ovlivňovala modré zbarvení skla o složení $23K_2O-40Nb_2O_5-37P_2O_5$. Toto sklo bylo připraveno v korundovém kelímku a při tavení byl pomocí korundové trubice foukán

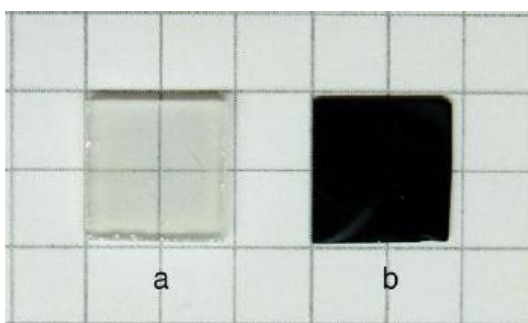
dusík do taveniny a to z důvodu zlepšení homogenizace. Nicméně pomocí energiově disperzního spektrometru autoři zjistili ve výsledném složení skla nečistoty Al_2O_3 o koncentraci ~ 3 mol%, což bylo způsobeno právě tavením v korundovém kelímku a zavedením korundové trubice do taveniny. Toto sklo pak bylo ponecháno jednak v oxidační atmosféře kyslíku, tak redukční atmosféře vodíku při teplotě kolem T_g (730°C) a rovněž ve smíšené atmosféře dusíku a argonu. Autoři [29] obdrželi sklo bezbarvé a čiré po temperaci v oxidační atmosféře, zatímco po temperaci v redukční atmosféře získali sklo tmavě modré (obr. 15). Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) poukázala na to, že modrá barva je způsobena přítomností iontů Nb^{4+} v binukleárních párech, což je v souladu s prací [28]. Přítomnost těchto iontů ve skle může být interpretována několika možnými redoxními reakcemi, např.:



V tomto případě se předpokládá, že difúze kyslíku do anebo ze skla závisí na parciálním tlaku kyslíku okolního prostředí během tepelného procesu. Odbarvení zpočátku tmavě modrého skla může pak být vysvětleno difúzí kyslíku do skla, kde dochází k oxidaci Nb^{4+} iontů na Nb^{5+} ionty (viz rovnice výše). Druhá možnost zahrnuje redukci Nb^{5+} iontů vodíkem:



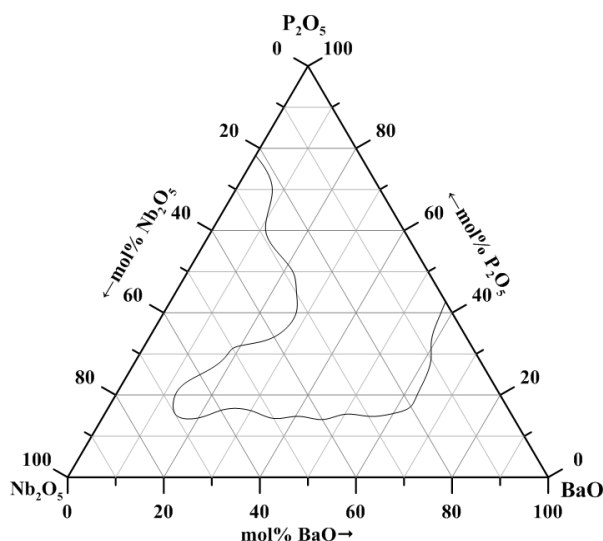
Zde pak je výsledná barva řízená difúzí H_2 do tohoto skla za redukčních podmínek nebo difúzí vody ze skla za oxidačních podmínek.



Obr. 15 Vzorek skla o složení $23\text{K}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5-37\text{P}_2\text{O}_5$ (a) po temperaci při 730°C po dobu 12 hod. v dynamické atmosféře kyslíku, (b) po další temperaci při 730°C po dobu 12 hod. v atmosféře tvořené směsí vodíku a dusíku [29].

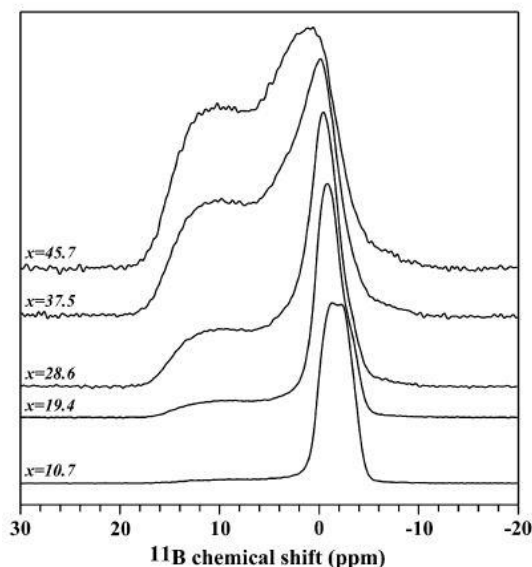
V práci [30] autoři zmapovali poměrně velkou oblast sklotvornosti v ternárním systému $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ (obr. 16), která se dotýká spojnice $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ a z menší části také spojnice $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$. Podle tohoto diagramu lze připravit skla až do obsahu 70 mol% Nb_2O_5 .

Autoři [30] se zde, mimo jiné, zabývali rovněž zbarvením skel, kde podle nich hraje důležitou roli nejen obsah Nb_2O_5 , ale rovněž obsah P_2O_5 . Intenzita modré barvy při stejném obsahu Nb_2O_5 v různých kompozičních řadách je vyšší u skel s vyšším obsahem P_2O_5 .

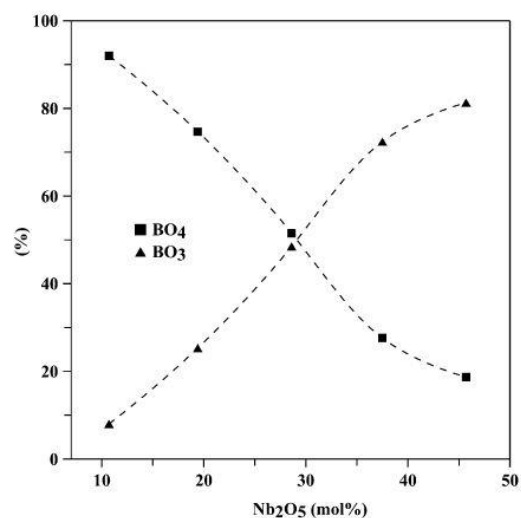


Obr. 16 Oblast sklotvornosti v systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ [30].

L. Koudelka aj. [31] studovali základní fyzikální vlastnosti, termické vlastnosti (DTA) a strukturu skel systému $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ pomocí Ramanovy spektroskopie, ^{31}P a ^{11}B MAS NMR v kompoziční řadě $(1-x)[0,5\text{K}_2\text{O}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ s obsahem Nb_2O_5 v rozmezí 0-45,7 mol%. Autoři uvádějí, že pro tvorbu niobofosfátových skel je nutná přítomnost silné báze, jelikož kationty slabých bází jako je $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nejsou schopné tvořit kovové niobáty. Tudiž přítomnost silných bází, jako je např. NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ je nutná pro vznik skel s vysokými obsahy Nb_2O_5 . Na obr. 17 jsou zobrazena ^{11}B MAS NMR spektra studovaných skel. Jelikož tato spektra byla měřena na spektrometru s nižším magnetickým polem, než jsou běžně měřena v dnešní době (v sekci 3.2.2. na obr. 31 je zobrazeno ^{11}B MAS NMR spektrum měřené při vyšším magnetickém poli; 18.8 T), nejsou signály, které přísluší rezonancím celků BO_3 a BO_4 dostatečně odděleny. Pro vzorek skla s $x=10,7$ Nb_2O_5 autoři [31] přisuzují rezonanci při -2,6 ppm celkům $\text{B}(\text{OP})_4$, které však podle podrobné studie [7] vznikají pouze v krystalech. S rostoucím obsahem Nb_2O_5 pak roste intenzita signálu 7-17 ppm, který je přisuzován rezonancím trigonálních celků BO_3 . Získaná spektra byla rozložena na jednotlivé rezonance a výsledky tohoto rozkladu jsou pak uvedeny na obr. 18. Z tohoto obrázku je patrné, že s rostoucím obsahem Nb_2O_5 vzrůstá počet trigonálních BO_3 celků, což je doprovázeno poklesem celků BO_4 .



Obr. 17 ^{11}B MAS NMR spektra skel řady $(1-x)[0.5\text{K}_2\text{O}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ [31].

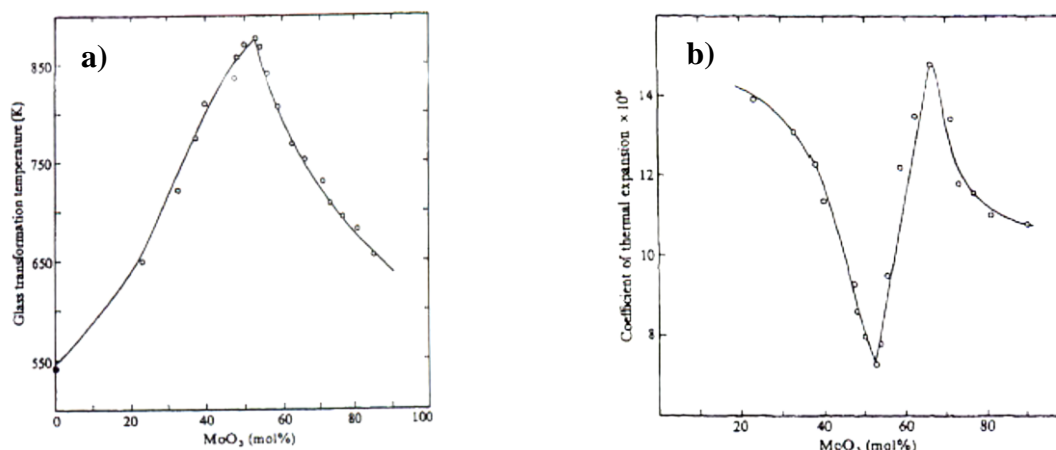


Obr. 18 Kompoziční závislost relativního množství BO_4 a BO_3 celků [31].

2.5.3. Oxid molybdenový ve fosfátových a borofosfátových sklech

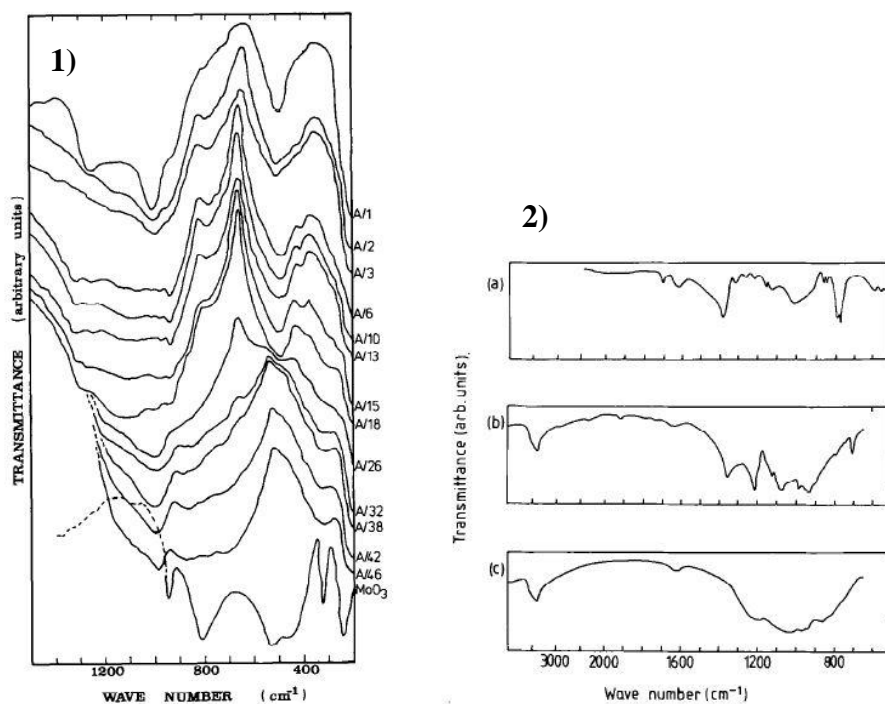
Fosfátová a borofosfátová skla modifikovaná oxidem molybdenovým jsou zkoumány pro své elektrochromní vlastnosti [32] a pro své nízké hodnoty T_g jako zátavové materiály [33]. Obdobně jako fosfátová skla modifikovaná oxidem niobickým jsou i skla modifikovaná oxidem molybdenovým studovány jako materiály potencionálně vhodné pro uchování radioaktivního odpadu obsahujícího molybden vzhledem k jeho vysoké rozpustnosti ve struktuře fosfátových skel. Jednou z možností ukládání radioaktivního odpadu je jeho zatavení do skelné matrice [34,35].

V pracech [36,37] autoři studovali binární systém $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ s obsahem 0-83 mol.% MoO_3 . Pomocí dilatometrických měření byly stanoveny hodnoty teplot skelné transformace, T_g , a koeficientu teplotní roztažnosti skel, α , obdržených skel [36]. Jejich kompoziční závislosti na obsahu MoO_3 jsou uvedeny na obr.19a, resp. 19b. Počáteční vzrůst T_g (obr. 19a) zapříčiňuje podle autorů [36] zesílení struktury skla přerušováním vazeb P=O a jejich nahrazením vazbami P-O-P a Mo-O-P . Dochází tedy ke zvýšení hustoty zesílení se zvyšujícím se obsahem MoO_3 ve sklech. Maximum hodnot T_g při 50 mol.% MoO_3 a následný pokles T_g je pak důsledkem vzniku vrstevnatých struktur, jejichž struktura se blíží struktuře krystalického metafosfátu $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$.



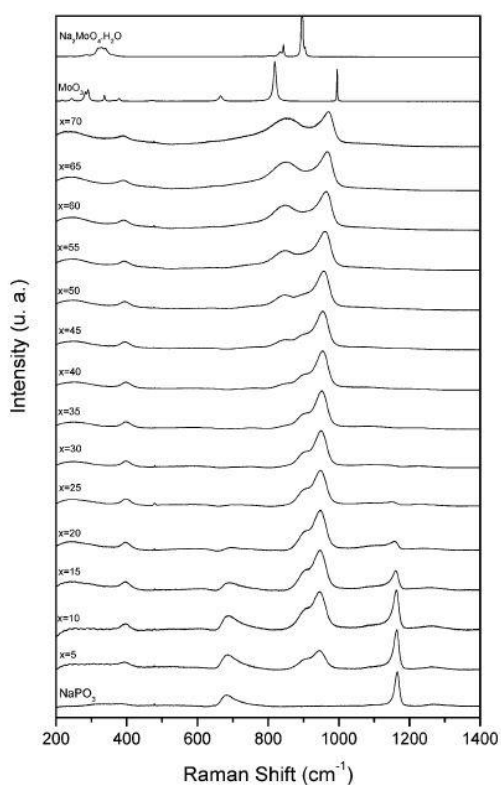
Obr. 19 a) Vývoj teploty skelné transformace a b) koeficientu teplotní roztažnosti s obsahem MoO₃ ve sklech binárního systému MoO₃-P₂O₅ [36].

V práci [37] byla na tomto binárním systému studována struktura skel pomocí infračervené spektroskopie. Na obr. 20a jsou uvedena transmisní spektra skel studovaného systému, na obr. 20b pak spektra korespondujících krystalických analogů k některým sklům zkoumané řady. Vzhledem k malé iontovosti vazeb Mo-O (tato vazba je tedy více kovalentní než vazba Si-O), předpokládají autoři [37], že molybden se ve fosfátových sklech zabudovává do skelné sítě a neobsazuje tedy intersticiální pozice.



Obr. 20 1) Infračervená absorpční spektra skel MoO₃-P₂O₅ a krystalického MoO₃. Obsah MoO₃ (mol.%) ve sklech: A/1=0, A/2=18,2, A/3=23,5, A/6=37,5, A/10=47,2, A/13=48,7, A/15=50, A/18=54, A/26=62,2, A/32=65, A/38=70, A/42=76,7, A/46=85,2. 2) Infračervená absorpční spektra a) krystalického P₂O₅, b) krystalického MoO₂(PO₃)₂, c) (MoO₂)₂P₂O₇ [37].

Autoři [37] navrhli též strukturní model studovaných skel, a to jako trojrozměrnou síť, ve které se uplatňují vazby Mo-O-P, obdobně jako v odpovídajících krystalech $\text{MoO}_2(\text{PO}_3)_2$, $\text{MoO}_2\text{P}_2\text{O}_7$, MoOPO_4 . Rovněž předpokládají, že molybden je ve sklech přítomný jako atom koordinovaný šesti atomy kyslíku, tvoří tedy oktaedry MoO_6 , podobně jako je tomu v odpovídajících krystalických sloučeninách. Rozdíl v infračervených spektrech připravených skel a krystalického MoO_3 připisují autoři tomu, že oktaedry MoO_6 v krystalickém MoO_3 mají společné hrany, kdežto ve sklech s obsahem MoO_3 menším než 65 mol.% mají, podobně jako v krystalických analogích, pouze společné vrcholy. Avšak přítomnost malého množství hranově propojených oktaedrů MoO_6 autoři [37] nevyklučují ani ve sklech s nižším obsahem MoO_3 , vzhledem k přítomnosti pásu $\sim 360\text{ cm}^{-1}$, který je přítomen v IČ spektru MoO_3 , a je patrný i ve spektrech připravených skel.

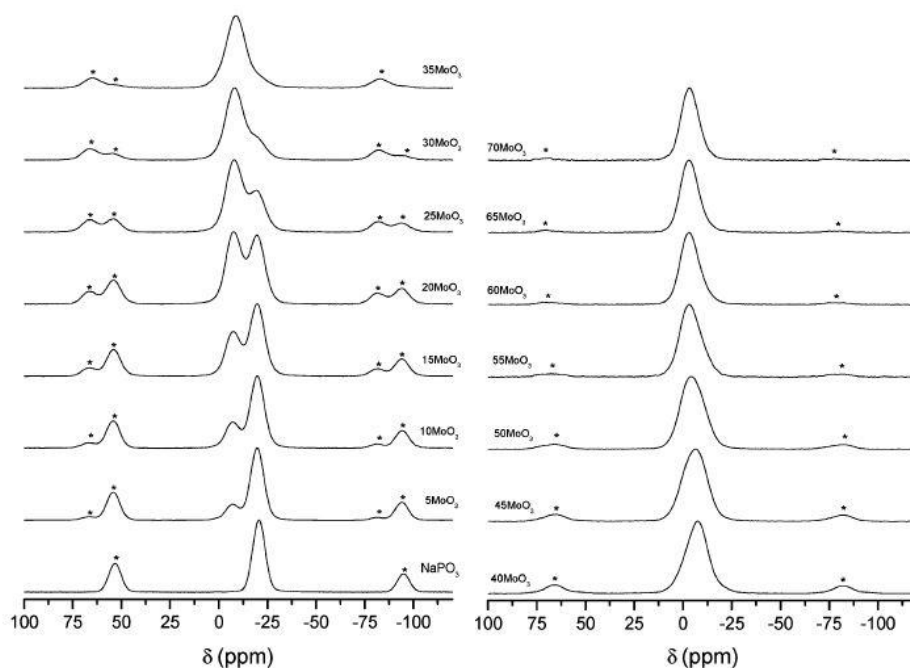


Obr. 21 Ramanova spektra skel kompoziční řady $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ [38].

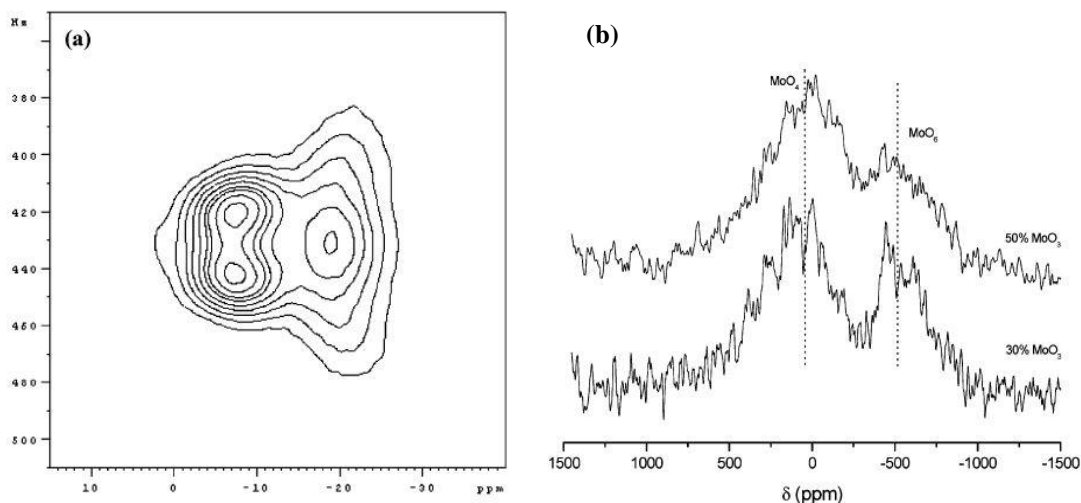
Strukturu skel kompoziční řady $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$, kde $x = 0-70$ mol.% MoO_3 studovala Santagneli aj. [38] pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie společně s nukleární magnetickou rezonancí jader ^{31}P , ^{23}Na a ^{95}Mo . Rovněž byly studovány termické vlastnosti těchto skel pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Teplota skelné transformace vzrůstá s rostoucím obsahem MoO_3 a vykazuje maximum 414°C pro sklo obsahující 45 mol.% MoO_3 . Pro skla s vyšším obsahem oxidu molybdenového je pak pozorován pokles

T_g až na 352°C pro sklo s $x = 70$. Na Ramanových spektrech zkoumaných skel (obr. 21) se s přidavky MoO_3 objevuje vibrační pás 943 cm^{-1} a jeho rameno 911 cm^{-1} . Tyto pásy jsou přisuzovány [38] vibracím koncových atomů kyslíků ve vazbách $\text{Mo}=\text{O}$ a $\text{Mo}-\text{O}^-$ v polyedrech MoO_x ($x = 4, 5$ nebo 6). Ve spektrech skel s obsahem nad $45\text{ mol.}\%$ se objevuje nový pás $\sim 840\text{ cm}^{-1}$, jehož intenzita a šířka vzrůstá s rostoucím obsahem MoO_3 a který je podle práce [38] přiřazený valenční vibraci $\text{Mo}-\text{O}$ v můstcích $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$.

^{31}P MAS NMR spektra skel této kompoziční řady jsou uvedena na obr. 22. Spektrum výchozího metafosfátu sodného NaPO_3 je charakterizováno dominantní rezonancí s hodnotou chemického posunu při -20 ppm , která odpovídá metafosfátových strukturním celkům typu Q^2 . S rostoucím obsahem MoO_3 se na spektrech objevuje další rezonance při $-7,1\text{ ppm}$, jehož intenzita roste s rostoucím obsahem MoO_3 a která se zároveň rozšiřuje z důvodu vzniku nové rezonance při 0 ppm . Detailnější informace konektivity atomů fosforu v těchto skel autoři [38] získali pomocí 2D ^{31}P NMR (obr. 23a). Spektrum skla s $20\text{ mol.}\%$ MoO_3 ($x = 20$) ukazuje na tři různé druhy koordinace fosforu: metafosfátové strukturní celky $Q^{(2)}$, strukturní celky $Q^{(2)}_{1\text{Mo}}$, jež obsahují jednu vazbu $\text{P}-\text{O}-\text{Mo}$ a strukturní celky $Q^{(2)}_{2\text{Mo}}$, tedy celky se dvěma vazbami $\text{P}-\text{O}-\text{Mo}$. Ze spekter ^{95}Mo MAS NMR (obr. 23b) autoři [38] usuzují, že ve struktuře těchto skel se tvoří nejen oktaedrické strukturní celky MoO_6 , ale i tetraedrické strukturní celky typu MoO_4 . Nicméně v další práci Poirier aj. [39] studovali skla $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ metodou XANES (X-ray absorption near-edge structure) a na základě těchto studií došli k závěru, že v těchto sklech atomy molybdenu vytváří výhradně oktaedry MoO_6 .

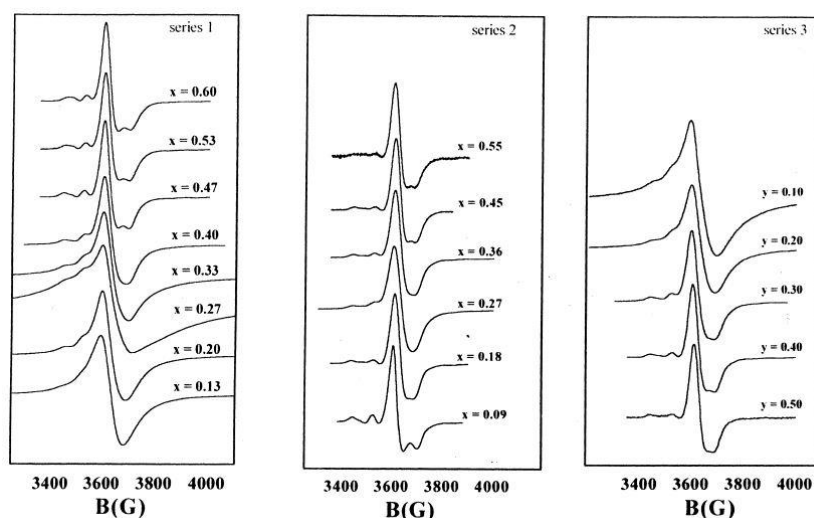


Obr. 22. ^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady $(100-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{MoO}_3$ [38].



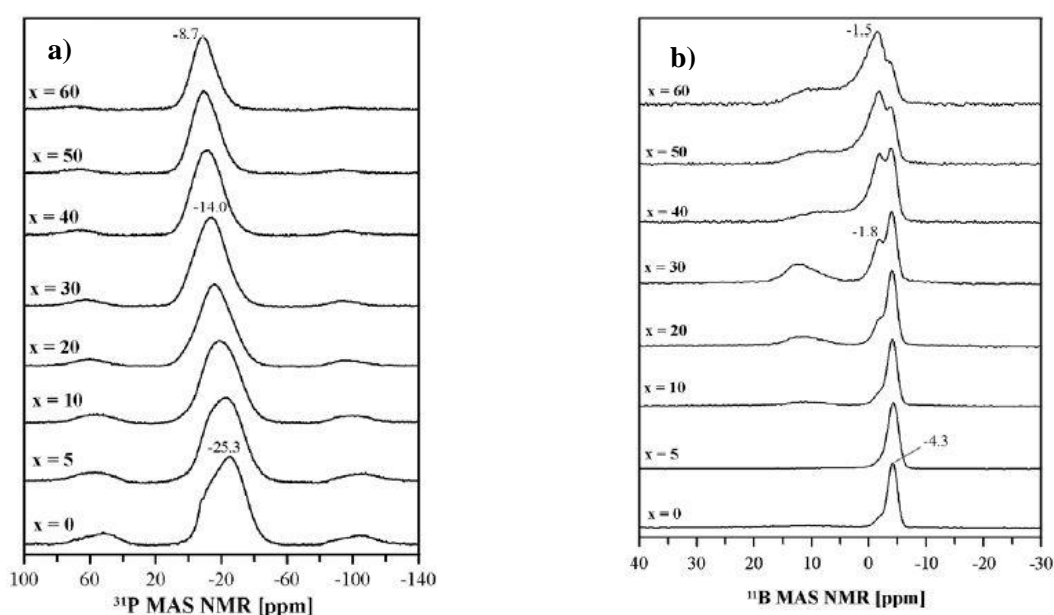
Obr. 23 (a) 2D ^{31}P MAS spektrum skla $x = 20$, (b) ^{95}Mo MAS NMR spektra skel kompoziční řady $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{MoO}_3$ [38].

Skla modifikovaná MoO_3 jsou často zbarvena modře, zeleně až hnědě. Jejich zbarvení je způsobeno barevnými centry kolem paramagnetických iontů Mo^{5+} , které vznikly při přípravě skel únikem malé části kyslíku. Z tohoto pohledu je tedy důležitý způsob přípravy a použité výchozí sloučeniny k přípravě skel. Bih aj. [40] zjišťovali obsah iontů Mo^{5+} ve sklech ternárního systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ metodou elektronové paramagnetické rezonance (EPR) ve třech kompozičních řadách; série 1: $0,25\text{Li}_2\text{O}-0,75[x(\text{MoO}_3)_2-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)]$ kde $x = 0,13-0,60$ mol.% MoO_3 , série 2: $0,45\text{Li}_2\text{O}-0,55[x(\text{MoO}_3)_2-(1-x)(\text{P}_2\text{O}_5)]$ kde $x = 0,09-0,55$ mol.% MoO_3 a série 3: $y\text{Li}_2\text{O}-(1-y)[0,40(\text{MoO}_3)_2-0,60(\text{P}_2\text{O}_5)]$ kde $y = 0,10-0,50$ mol.% Li_2O .



Obr. 24 EPR spektra skel $0,25\text{Li}_2\text{O}-0,75[x(\text{MoO}_3)_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ (série 1), $0,45\text{Li}_2\text{O}-0,55[x(\text{MoO}_3)_2-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5]$ (série 2) a $y\text{Li}_2\text{O}-(1-y)[0,40(\text{MoO}_3)_2-0,60\text{P}_2\text{O}_5]$ (série 3)[40].

Zatímco na bezbarvých sklech není pozorován žádný EPR signál, tak na sklech připravených v práci [40] byla obdržena EPR spektra pro všechny tři kompoziční řady a přiřazena iontům Mo^{5+} obklopeným atomy kyslíku. Na obr. 24 jsou uvedena EPR spektra, která se skládají z hlavní linie obklopené méně intenzivními satelitními pásy. Centrální linie souvisí s přítomností izotopů molybdenu se sudým atomovým číslem, tedy ^{96}Mo a ^{98}Mo ($I = 0$, přirozené zastoupení = 74,62%). Satelitní linie pak souvisejí s hyperjemnou strukturou od lichých izotopů ^{95}Mo a ^{97}Mo ($I = 5/2$, přirozený výskyt = 15,75, resp. 9,60%). Autoři [40] rovněž stanovili obsah iontů Mo^{5+} ve sklech, což jim dovolilo vypočítat poměr $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{\text{total}}$, který se ve studovaných sklech měnil v rozmezí 0,11-0,74 %.



Obr. 25 a) ^{31}P MAS NMR spektra a b) ^{11}B MAS NMR spektra skel kompoziční řady $(100-x)[0.5\text{ZnO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ [41].

V práci [41] studovali autoři strukturu a vlastnosti borofosfátových skel systému $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ v kompoziční řadě $(100-x)[0,5\text{ZnO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ kde $x=0-60$ mol.% MoO_3 . Na obr. 25a jsou uvedena ^{31}P MAS NMR spektra skel této kompoziční řady. Spektrum výchozího skla ($x = 0$) obsahuje jeden široký signál, který je složen ze dvou rezonancí s chemickými posuny -25,3 ppm a -16 ppm. Rezonance byly autoři [41] přiřazeny postupně celkům Q^2 a Q^1 . S rostoucím obsahem MoO_3 pás při -16 ppm zesiluje na úkor pásu -25,3 ppm a celé spektrum se posouvá k pozitivnějším hodnotám chemického posunu, což ukazuje na to, že dochází ke zkracování fosfátového řetězce. Na spektrech skel s vysokým obsahem MoO_3 se posouvá maximum signálu až k hodnotě -8,7 ppm, což je oblast charakteristická pro izolované strukturní celky Q^0 . ^{11}B MAS NMR spektra těchto skel jsou pak uvedena na obr. 25b. Na NMR spektru výchozího skla ($x = 0$) se objevuje úzký,

symetrický signál při -4,3 ppm, charakteristický pro rezonanci strukturních celků BO_4 . S rostoucím obsahem MoO_3 se NMR spektrum jader ^{11}B zdatelně mění. Nový široký signál v oblasti 5-15 ppm odpovídá rezonanci trigonálních strukturních celků BO_3 . Nárůst intenzity rezonance odpovídající těmto celkům podle autorů [41] ukazuje na to, že část BO_4 celků je transformována na celky BO_3 při rostoucím obsahu MoO_3 .

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie

BaCO₃ (čistota ≥ 99,5 %, Sigma-Aldrich, USA)

Nb₂O₅ (čistota 99,9%, Sigma-Aldrich, USA)

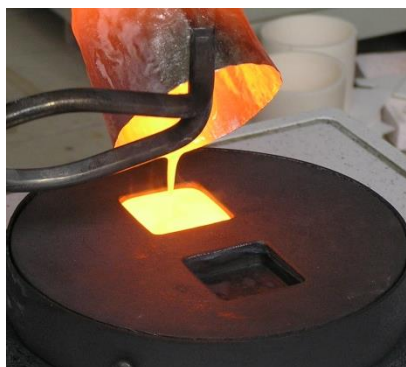
MoO₃ (čistota ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich, USA)

H₃BO₃ (čistota ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich, USA)

H₃PO₄ (čistota p.a., 85 hm.%, Sigma-Aldrich, USA)

3.2. Syntéza vzorků skel

Vzorky skel studovaných systému BaO-B₂O₃-P₂O₅, BaO-B₂O₃-P₂O₅-Nb₂O₅, BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ a BaO-MoO₃-P₂O₅ byly připravovány v množství 20g z oxidu barnatého, oxidu niobičného, oxidu molybdenového, kyseliny borité a kyseliny fosforečné v platinových kelímcích. Do kelímku bylo přidáno příslušné množství kyseliny fosforečné. Poté byly do kelímku přidány za průběžného míchání ostatní, předem navážené a zhomogenizované práškové komponenty. Vzniklá směs byla kalcinována v kelímkové peci a probíhala v teplotním intervalu 30-600°C, kdy při maximální teplotě bylo setrváno po dobu dvou hodin. Po ukončení kalcinace byl platinový kelímek vložen do tavicí pece. Teplota tavení se měnila podle složení skel v intervalu 900-1450 °C. Tavenina byla ponechána na maximální teplotě po dobu 15 min. Před vylitím byla tavenina homogenizována promícháním obsahu kelímku a kelímek byl poté zpětně umístěn do tavicí pece. Po opětovném dosažení maximální teploty byla následně tavenina vylita do předem vyhřáté (na teplotu nižší než teplota skelné transformace) grafitové formy o rozměrech 25 x 25 x 5 mm nebo do kruhového tvaru o průměru 10 mm a tloušťce 3 mm (obr. 26). U vzorků, které v grafitových formách krystalizovaly, byla tavenina vylita do měděných bloků. Tímto způsobem pak byla získána skelná drť. Získané vzorky skel byly přechovávány v PE sáčcích a lékovkách v exsikátoru se silikagelovou náplní, aby se omezila jejich interakce se vzdušnou vlhkostí. U připravených skel byla zjišťována jejich hmotnost pro orientační zjištění změny složení po tavení. Hmotnostní úbytky výsledného skla oproti teoretické navážce byly u všech vzorků menší než 1 hm.%.



Obr. 26 Vylévání taveniny do temperované grafitové formy.

3.3. Příprava vzorků skel pro analýzy

Pro Ramanovu spektroskopii a měření měrných hmotností skel byly použity získané objemové vzorky. Měření EPR probíhalo na nadrcených objemových vzorcích o hraně přibližně 1-2 mm. Pro měření rozpustnosti byly relaxované vzorky skel nařezány na krychličky o hraně přibližně 5 mm pomocí laboratorní řezačky s diamantovým kotoučem. Dilatometrie byla prováděna na nařezaných kusech skla ve tvaru hranolků o rozměrech 20 x 5 x 5 mm. Diferenční termická analýza byla prováděna na práškových vzorcích, které byly připraveny mletím kousků skla v korundové mlecí soupravě po dobu 30 sekund ve vibračním mlýnku Testchem-S. Takto byly získány práškové vzorky se střední velikostí částic 8-10 μm . Vzorky pro žárový mikroskop byly připraveny vylisováním z práškového vzorku pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce ~ 3 mm. Měření NMR spekter probíhalo na práškových vzorcích, které byly připravovány z dodaných kusových vzorků v laboratořích Univerzity v Lille ve Francii. Rentgenová difrakční analýza byla prováděna na práškových vzorcích skel pro kontrolu nepřítomnosti krystalické fáze. Krystalizace skel byla prováděna na práškových vzorcích skel jejich teplotou při teplotě konce krystalizačního píku zjištěné z měření DTA. Zakrystalované vzorky byly znovu pomlety a podrobeny RTG analýze. Měření indexu lomu bylo prováděno na vyleštěných objemových vzorcích skel.

3.4. Charakterizace skel

3.4.1. Stanovení měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_M

Měrná hmotnost vzorků skel byla zjišťována hydrostatickou metodou s využitím Archimédova zákona. U vybraného většího kusu vzorku skla byla nejprve zjištěna jeho hmotnost na vzduchu, m_1 , poté byla zjištěna jeho hmotnost v toluenu, m_2 . Vážení v toluenu bylo provedeno s pomocí mosazného košíčku, který byl zavěšen pomocí tenkého drátku na

stojánku. Košíček se vzorkem skla byl následně ponořen do kádinky obsahující toluen. Měrné hmotnosti vzorků skel, ρ_s , byly poté vypočteny dle vztahu:

$$\rho_s = \rho_1 \cdot \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (20)$$

kde ρ_1 je měrná hmotnost toluenu ($0,86 \text{ cm}^{-3}$) a ρ_2 je měrná hmotnost vzorku skla.

Ze známé měrné hmotnosti, ρ_s , a střední molární hmotnosti, M_s , vzorku skla byla vypočtena hodnota molárního objemu ze vztahu:

$$V_M = M_s / \rho_s \quad (21)$$

3.4.2. Stanovení chemické odolnosti

Mezi důležité parametry skel patří také chemická odolnost. Jedním z předních kritérií chemické odolnosti skel je jejich rozpustnost ve vodě. Měření rozpustnosti bylo prováděno na krychličkách o hraně přibližně 5 mm v Erlenmayerových baňkách o objemu 250 ml ve 100 ml destilované vody. Před analýzou byly nejprve mikrometrickým šroubem zjištěny přesné rozměry vzorků a na analytických vahách jejich hmotnost. Vzorky skel byly následně protřepávány na třepačce v destilované vodě po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Poté byly vzorky opláchnuty v etanolu a následně sušeny v sušárně při teplotě 105°C po dobu 30 minut. Po vychladnutí byly vzorky opět zváženy na analytických vahách. Chemická odolnost skel byla stanovena jako rychlost rozpuštění v destilované vodě a byla vypočtena pomocí vztahu:

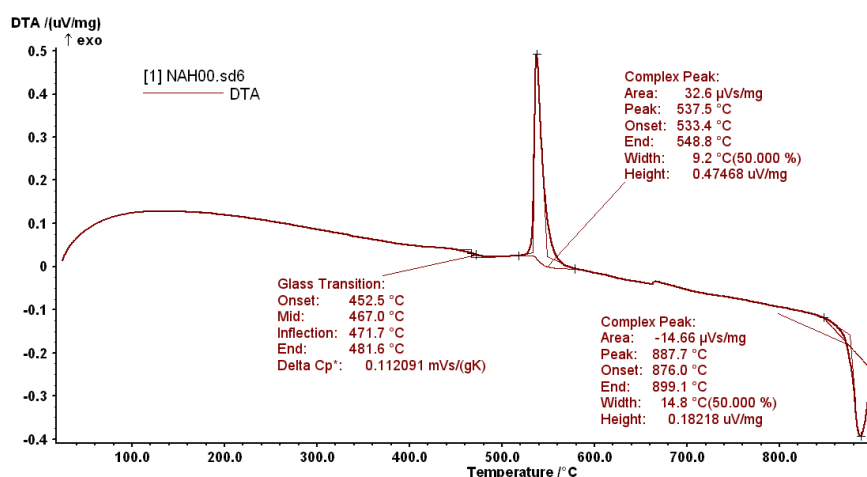
$$DR = \frac{m_v - m_{rv}}{A \cdot t} \quad (22)$$

kde m_v je původní hmotnost vzorku (g), m_{rv} je hmotnost vzorku po rozpuštění (g), A je výchozí povrch vzorku (cm^2), t je doba rozpouštění (min) a DR je rychlost rozpouštění ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$).

3.4.3. Diferenční termická analýza

Měření bylo prováděno na práškových vzorcích o střední velikosti částic $\sim 8\text{-}10 \mu\text{m}$ na přístroji DTA 404 PC firmy Netzsch v DSC modu. Při měření bylo za stálého přívodu plynného dusíku do měřicí cely zahříváno přesně 100 mg práškového vzorku v platinovém kelímku rychlostí $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ v teplotním intervalu $30\text{-}1000^\circ\text{C}$. K vyhodnocování výsledků získaných termoanalytických křivek byl použit software Proteus Analysis. Ze získaných křivek byly odečítány teploty skelné transformace, T_g , jako tzv. „onset“ a teploty krystalizace, T_c , jako extrapolovaný náběh krystalizačního píku, opět jako tzv. „onset“. Standardní způsob

odečítání těchto veličin je uvedený na obr. 27.

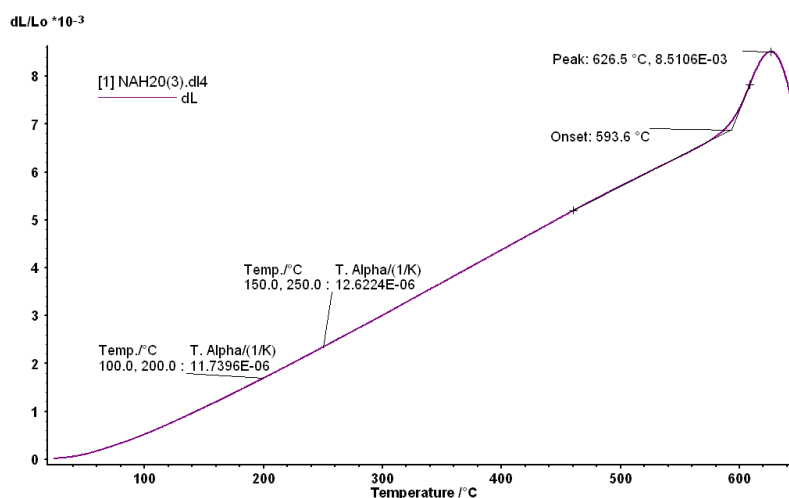


Obr. 27 DTA křivka vzorku o složení 50BaO-50P₂O₅.

3.4.4. Dilatometrie

Dilatometrické měření byla prováděna na přístroji DIL 402 PC firmy Netzsch. Pro vlastní měření byly použity připravené vzorky skel ve tvaru hranolků o rozměrech 20 x 5 x 5 mm. Hranolek byl vložen mezi opěrnou korundovou destičku a tlačnou korundovou tyč. Vložená síla byla 30 cN, a vzorek byl ohříván v měřící pídce rychlostí 5°C.min⁻¹. Měření probíhalo od laboratorní teploty až několik stupňů nad bod měknutí skla.

Na křivkách byly vyhodnocovány hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti α ve dvou intervalech (100-200°C a 150-250°C), transformační teplota T_g (jako průsečík křivky roztažnosti pevné fáze a podchlazené kapaliny) a dilatační teplota měknutí T_d (jako bod při kterém začíná deformace skla při vložení síle 30 cN). Standardní způsob vyhodnocení těchto veličin je uveden na obr. 28. K vyhodnocení dat byl použit program Proteus Analysis.



Obr. 28 Dilatometrická křivka vzorku o složení 40BaO-20B₂O₃-40P₂O₅.

3.4.5. Žárová mikroskopie

Měření bylo prováděno s použitím přístroje EM 201, Hesse Instruments. Pro toto studium byly použity práškové vzorky vylisované pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce 3 mm, které byly umístěny na korundové destičce. Vzorky byly vloženy do pícky žárového mikroskopu a zahřívány rychlostí $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v teplotním intervalu 30-1000°C ve statické vzduchové atmosféře. Při měření touto metodou je zaznamenáván obrazem průmět lisovaného hranolku v závislosti na teplotě a současně jsou zaznamenávány hodnoty výšky hranolku a průmětu jeho plochy. Získané teplotní závislosti výšky hranolku (v) a průmětu jeho plochy (A) byly pak použity k hodnocení termického chování studovaných skel.



Obr. 29 Žárový mikroskop Hesse Instruments.

3.4.6. Rentgenová difrakční analýza

Měření bylo provedeno na práškových zakrystalovaných vzorcích na rentgenovém difraktometru D8 Advance (výrobce Bruker AXS) vybaveném vertikálním $\theta-\theta$ goniometrem o poloměru 217,5 cm. Zdrojem rentgenového záření je u tohoto přístroje rentgenová lampa s měděnou anodou (antikatodou). Přístroj je osazen Sollerovou clonou v primárním paprsku, devítipozičním měničem vzorků, Sollerovou clonou v sekundárním paprsku, sekundárním grafitovým monochromátorem a scintilačním detektorem, jenž snímá difraktované záření K_{α} . Proměřovaný vzorek se umístil do rotujícího terčíku a samotné měření bylo prováděno v rozsahu $10-60^{\circ}$ (2θ) s krokem $0,02^{\circ}/2\text{s}$.

3.4.7. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena při laboratorní teplotě na objemových vzorcích skel na Ramanově spektrometru Horiba-Jobin Yvon LabRam HR při excitaci Nd-YAG laserem s vlnovou délkou 532 nm. Šířka spektrální štěrbinou byla $1,5\text{ cm}^{-1}$ a celkový integrační čas byl 50 sec. Spektra byla snímána v rozsahu $200-1400\text{ cm}^{-1}$.

3.4.8. Elektronová paramagnetická rezonance

EPR spektra byla měřena při laboratorní teplotě na vzorcích skel termárního systému BaO-MoO₃-P₂O₅, které byly na hrubo rozdrčeny v achátové misce. Měření probíhalo na spektrometru ESR 221 Magnetech Berlin pracujícím v pásmu mikrovlnného záření (9,5 GHz), s modulační amplitudou 1 GHz. Při měření byl použit dostatečně nízký výkon 1 mW, aby bylo zabráněno saturaci. Získaná spektra skel obsahující MoO₃ byla dvakrát integrována a následně byly odečteny plochy pod spektry, ze kterých byl vypočten poměr množství atomů Mo⁵⁺ k množství atomů Mo^{tot} jako Mo⁵⁺/Mo^{tot}. Jako standard pro výpočet počtu spinů byl použit Mn²⁺.

3.4.9. MAS NMR jader fosforu ³¹P

Měření nukleární magnetické rezonance (MAS NMR) práškových vzorků skel bylo prováděno na Univerzitě v Lille ve Francii. MAS NMR spektra jader ³¹P ($I = 1/2$) byla změřena spektrometru 400 MHz Bruker Avance s magnetem 9,4 T, s použitím 4 mm sondy, rychlostí rotace vzorku 12,5 kHz, s Larmorovou frekvencí 162,3 MHz, délkou pulsu 1,2 μ s ($\pi/4$) a relaxačním časem 60 s. Chemický posun ve spektrech byl udáván proti standardu 85% H₃PO₄ při 0 ppm.

3.4.10. MAS NMR jader boru ¹¹B

MAS NMR spektra jader ¹¹B ($I = 3/2$) byla změřena spektrometru 800 MHz Bruker Avance s magnetem 18,8 T, s použitím 2,5 mm sondy, rychlostí rotace vzorku 20 kHz, s Larmorovou frekvencí 256,7 MHz. Byla zvolena metoda echo s délkami prvního a druhého pulsu 5 a 50 μ s při relaxačním čase 10 s. Chemický posun ¹¹B ve spektrech byl udáván proti standardu H₃BO₃ při -3,6 ppm.

3.4.11. MAS NMR a statická NMR jader niobu ⁹³Nb

MAS NMR spektra jader ⁹³Nb byla změřena na spektrometru 800 MHz Bruker Avance s magnetem 18,8 T. U statických NMR spekter byla zvolena metoda echo s délkami prvního a druhého pulsu 8 μ s při relaxačním čase 0,2 s a počtem 4096 skenů. Rychlost rotace vzorku byla 60 kHz s použitím 1,3 mm rotorů, délkou pulsu 0,5 μ s ($\pi/10$) a relaxační době 0,5 s. V závislosti na obsahu Nb ve vzorcích bylo použito 1024 nebo 4096 skenů. Chemický posun ⁹³Nb ve spektrech byl udáván proti standardu LiNbO₃ při -1025 ppm.

3.4.12. Index lomu - metoda mezního úhlu

Měření indexu lomu metodou mezního úhlu bylo prováděno na přístroji Metricon corp. Model 2010/M Prism Coupler tak, že byl vzorek skla přitisknut k optickému hranolu o známém indexu lomu. Paprsek laseru dopadal na rozhraní hranolu a skla a detektor snímal intenzitu světla, které na něj dopadalo. Aby bylo možno měření provést, musí mít optický hranol vyšší index lomu než měřený vzorek. Pro měření na přístroji Metricon byly k dispozici dva optické hranoly o různé hodnotě indexu lomu.

Počítačový program zaznamenával intenzitu záření dopadajícího na detektor v závislosti na úhlu, pod kterým paprsek laseru dopadal. Měřením byl zjištěn mezní úhel, α_m , soustavy hranolu a vzorku skla.

4. Výsledky a diskuse

Předmětem této disertační práce bylo studium vlastností fosfátových a borofosfátových skel barnatých modifikovaných přísádky oxidu niobického a molybdenového. Změnou složení skla dochází ke změně jeho fyzikálně-chemických i termických vlastností. Tyto změny jsou úzce spjaty se změnou struktury skel. Kromě studia fyzikálně-chemických a termických vlastností takto modifikovaných skel byla proto velká pozornost věnována právě studiu struktury pomocí spektroskopických metod. U připravených skel byly následně studovány vztahy mezi složením, vlastnostmi a strukturou těchto systémů:

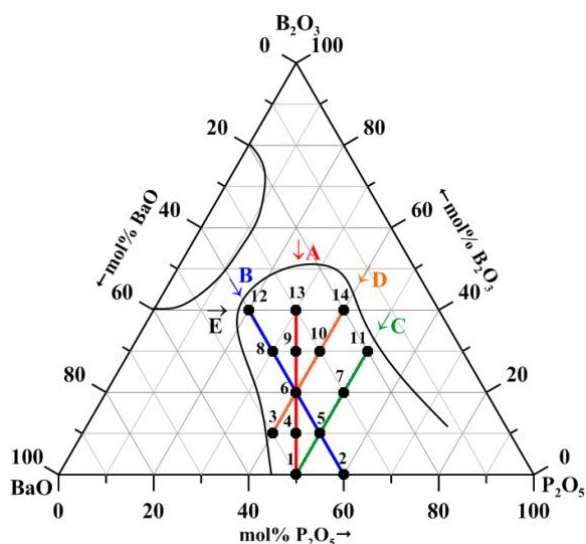
- 1) ternární systém $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$
- 2) kvaternární systém $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$
- 3) ternární systém $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$
- 4) ternární systém $\text{BaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

4.1. Borofosfátová skla systému $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

4.1.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

V ternárním systému skel $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ bylo připraveno a studováno celkem čtrnáct vzorků skel ve čtyřech kompozičních řadách: A: $(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-xB}_2\text{O}_3$, řada B: $40\text{BaO-yB}_2\text{O}_3\text{-(60-y)P}_2\text{O}_5$, řada C: $(50-z)\text{BaO-zB}_2\text{O}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$ a řada D: $(60-w)\text{BaO-wB}_2\text{O}_3\text{-40P}_2\text{O}_5$. Připravená skla jsou uvedena v ternárním diagramu na obr. 30. Složení všech připravených vzorků a zjištěné hodnoty měrné hmotnosti, ρ , molárního objemu, V_M , a teploty skelného přechodu, T_g , jsou uvedeny v tab. 2. Jak je patrné z dat uvedených v tab. 2, ve třech kompozičních řadách A, C a D měrná hmotnost skel klesá s růstem obsahu B_2O_3 , pouze v řadě B měrná hmotnost vzrůstá. Důvodem k těmto rozdílům je skutečnost, že v prvních třech řadách dochází současně k poklesu obsahu oxidu barnatého BaO s největší relativní molekulovou hmotností ve studovaných sklech, zatímco v řadě B je obsah BaO konstantní. Poněkud odlišné chování jeví závislosti molárního objemu, který klesá v řadách A a B s růstem obsahu B_2O_3 , zatímco v řadách C a D mírně vzrůstá. V tomto případě hraje hlavní roli počet atomů v základní jednotce, na kterou je počítána střední relativní molekulová hmotnost. V prvních dvou řadách je nahrazován výchozí fosforečnan barnatý, resp. ultrafosforečnan barnatý pouze pěti atomy oxidu boritého, takže počet atomů ve střední molekulové jednotce klesá. Naproti tomu v řadách C a D je při konstantním obsahu P_2O_5 nahrazován oxid barnatý (dva atomy) oxidem boritým (pět atomů), což se jeví jako

rozhodující i při relativně objemném kationtu barnatém. Chemická odolnost skel byla hodnocena na základě měření rozpustnosti skel DR (viz kap. 3.4.2.). U skla o složení $40\text{BaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ v kompoziční řadě B: $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ nebylo možné parametr DR získat, jelikož sklo bylo získáno ve formě skelné drti při přípravě skla prudkým chlazením vylitím mezi měděné bloky.



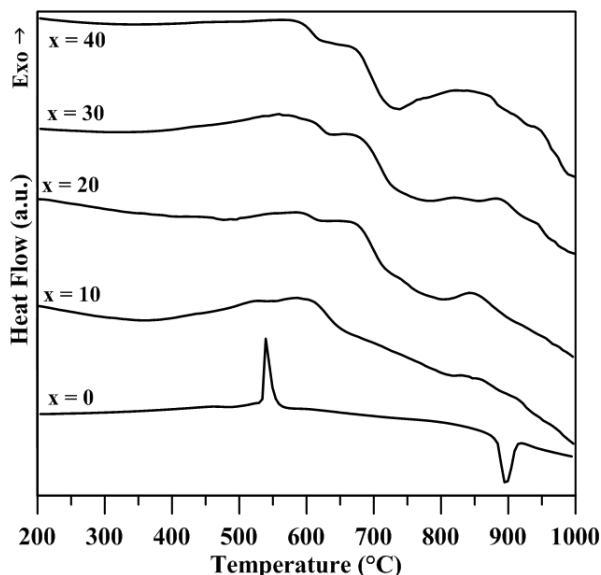
Obr. 30 Skla připravená v ternárním systému $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

Tab. 2 Složení, měrná hmotnost, ρ , molární objem, V_M , teplota skelného přechodu, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d , koeficient teplotní roztažnosti, α , a rychlost rozpouštění, DR, skel v systému $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

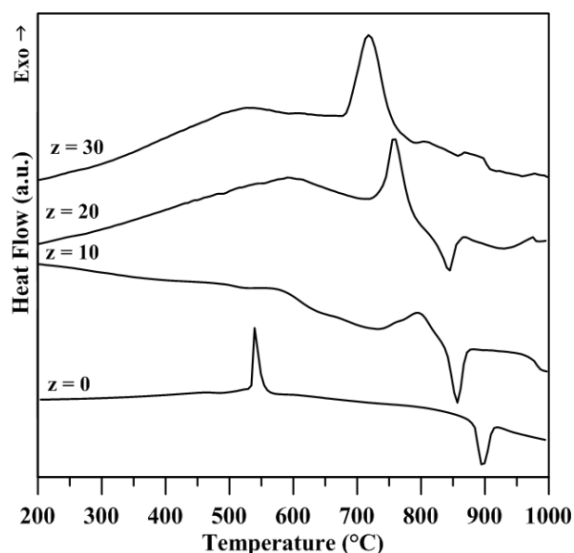
Řada	Číslo	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_M \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$	$\alpha \pm 0,3$ (100-200°C)	DR.10 ⁻⁶
		mol. %			g.cm ⁻³	cm ³ .mol ⁻¹	°C	°C	ppm.°C ⁻¹	g.cm ⁻² .min ⁻¹
A	1	50	-	50	3,63	40,7	447	478	15,4	0,143
	4	45	10	45	3,59	38,9	513	546	13,6	0,214
	6	40	20	40	3,57	37,0	594	626	11,8	0,286
	9	35	30	35	3,48	35,7	603	631	10,9	0,434
	13	30	40	30	3,30	35,3	590	621	9,9	1,655
B	2	40	-	60	3,26	44,9	297	331	14,5	0,119
	5	40	10	50	3,39	41,3	487	522	12,6	0,145
	6	40	20	40	3,57	37,0	594	626	11,8	0,286
	8	40	30	30	3,64	34,3	604	628	11,5	0,897
	12	40	40	20	3,72	31,6	598	-	-	-
C	1	50	-	50	3,63	40,7	447	478	15,4	0,143
	5	40	10	50	3,44	40,5	487	522	12,6	0,145
	7	30	20	50	3,18	41,2	538	593	11,0	0,300
	11	20	30	50	2,89	42,3	593	636	10,5	0,720
D	3	50	10	40	3,81	36,9	555	589	13,9	0,266
	6	40	20	40	3,57	37,0	594	626	11,8	0,286
	10	30	30	40	3,29	37,5	608	642	10,7	0,209
	14	20	40	40	2,98	38,7	615	564	8,6	1,093

4.1.2. Termické vlastnosti a krystalizace skel

Termické vlastnosti byly studovány metodou DTA, dilatometrie a žárové mikroskopie u všech připravených vzorků ternárního systému skel $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. DTA křivky skel kompoziční řady A a C jsou uvedeny na obrázku 31 a 32. Jak lze vidět z obrázku 31, na křivkách kompoziční řady A, s výjimkou výchozího metafosforečnanu barnatého ($x = 0$), se nenacházejí zřetelné krystalizační píky, z čehož lze usuzovat, že přídavky B_2O_3 zlepšují sklotvornost skel v této kompoziční řadě. Toto tvrzení je pak v souladu se závěry Harady aj. [42], který uvádí, že již při přídavku 7,5 mol.% B_2O_3 dochází k zániku krystalizačního píku na DTA křivkách. DTA křivky skel kompoziční řady C jsou pak uvedeny na obrázku 32. Všechny křivky této řady skel se pak vyznačují přítomností exotermního krystalizačního píku, který se s přídavky B_2O_3 posouvá směrem k nižším hodnotám teplot společně s endotermickým píkem, který přísluší tání vzniklých krystalických fází.



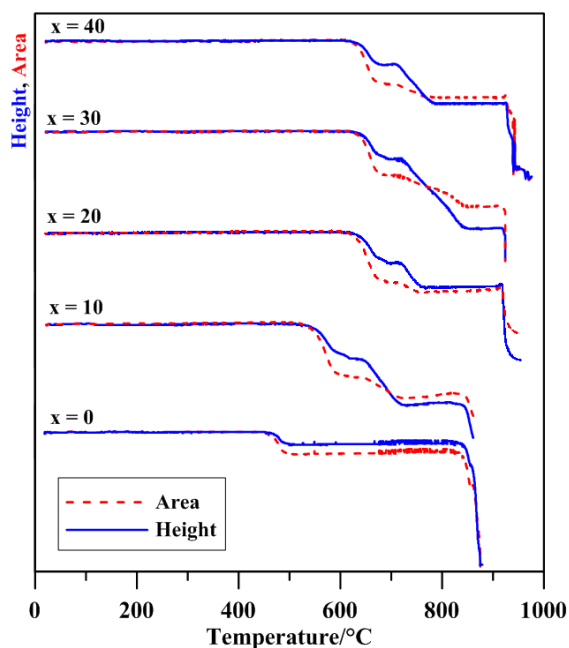
Obr. 31 DTA křivky skel kompoziční řady A: $(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-x\text{B}_2\text{O}_3$.



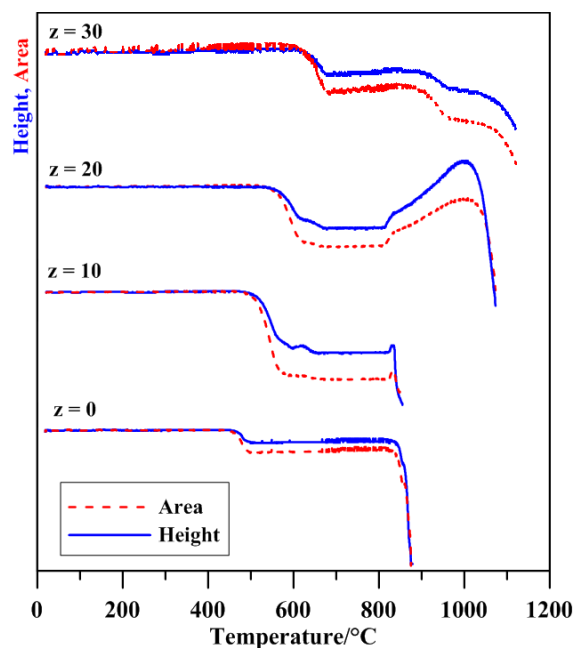
Obr. 32 DTA křivky skel kompoziční řady C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

Termoanalytické křivky získané pomocí žárové mikroskopie jsou uvedeny na obr. 33 a 34. Jedná se v tomto případě o teplotní závislosti výšky vzorků a plochy nalisovaných zkušebních tělísek vzorků zkoumaných borofosfátových skel. K první změně těchto křivek dochází v blízkosti teploty skelné transformace, kdy začíná smršťování vzorku v důsledku snížení viskozity skla nad teplotou skelné transformace. Hodnota této první deformační teploty dobře koreluje s hodnotou T_g zjištěnou z DSC křivek, když snižující se viskozita skla vede ke smrštění nalisovaného vzorku. Podle předchozích měření se ukazuje, že extrapolovaný onset poklesu jak průmětu plochy vzorku, tak jeho výšky je zhruba 30°C

nad teplotou skelné transformace. Krystalizace skla se projeví poklesem hodnot viskozity podobně, jako tomu je u skla o složení $50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0$), což se na těchto křivkách projeví vznikem tzv. plató, které končí táním zakrystalované fáze ($876\text{ }^\circ\text{C}$ z DTA křivek, viz obr. 31). Vzorky skel s $x = 10-40$ mají typický průběh pro skla, která při ohřevu nekystalizují, pro která pozvolný pokles viskozity vyúsťuje v pokles hodnot jak výšky, tak plochy vzorků. Na rozdíl od DTA křivek, na kterých pro tyto skla nebyly znatelné krystalizační píky, je na křivkách ze ŽM přítomné plató při teplotách nad $700\text{ }^\circ\text{C}$ spolu s jejich táním při teplotách zhruba $850 - 950\text{ }^\circ\text{C}$. Obdobné vysvětlení lze také uplatnit ohledně kompoziční řady C (obr. 34). Nicméně vzorek se $z = 20$ vykazuje, na rozdíl od ostatních, znatelný nárůst výšky a plochy vzorků po počátečním smrštění. Tento nárůst může být připisován relativně vysokému koeficientu teplotní roztažnosti podchlazené kapaliny nad teplotou T_g a rovněž také povrchovému napětí této fáze.



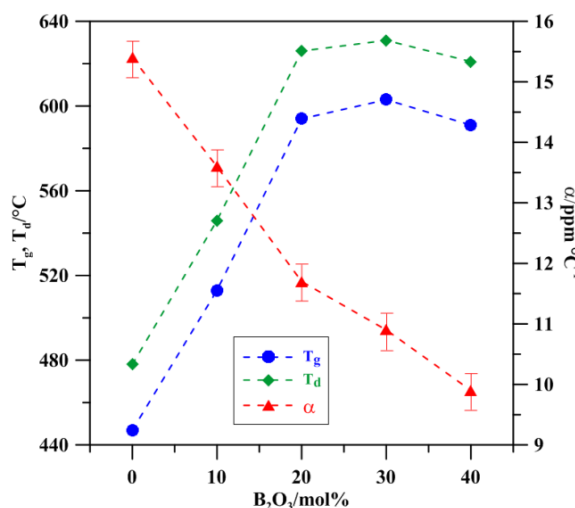
Obr. 33 ŽM křivky skel kompoziční řady A: $(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-x\text{B}_2\text{O}_3$.



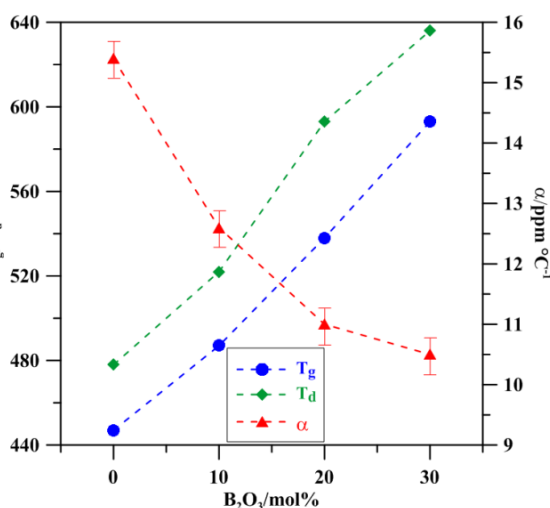
Obr. 34 ŽM křivky skel kompoziční řady C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

Pomocí dilatometrických měření byly získány hodnoty teploty skelné transformace, T_g , (které jsou blízké hodnotám odečtených z DTA křivek), dilatometrické teploty měknutí, T_d , a koeficient teplotní roztažnosti skel, α , systému $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, které jsou souhrnně uvedeny v tabulce 3. Na obr. 35 a 36 jsou vyneseny získané kompoziční závislosti jak teploty skelné transformace T_g a T_d tak střední hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti α , pro interval teplot $100-200\text{ }^\circ\text{C}$ pro kompoziční řady A a C. Teplota skelné transformace vzrůstá s rostoucím obsahem B_2O_3 nejvíce zřetelně v kompoziční řadě A a B, kde dosahuje svého

maxima 600-615°C pro skla obsahující $x = 20-30$ mol.% B_2O_3 . V těchto sklech je mřížka trojdimenzionálně propojena přes můstky P-O-B, P-O-P a B-O-B. Dochází tedy k větší propojenosti strukturní sítě těchto skel, což má za následek vzrůst teploty T_g . Druhým důvodem pro tento nárůst je pak vznik silnějších vazeb B-O, které nahrazují slabší vazby P-O a Ba-O. Dilatometrická teplota měknutí vykazuje obdobnou kompoziční závislost, zatímco koeficient teplotní roztažnosti klesá s rostoucím obsahem oxidu boritého a dosahuje svého minima (9,6 ppm.°C⁻¹) pro sklo a složení 20BaO-40B₂O₃-40P₂O₅.



Obr. 35 Kompoziční závislost T_g , T_d a α na obsahu B_2O_3 v kompoziční řadě A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$. Chyba měření je menší než velikost symbolu.

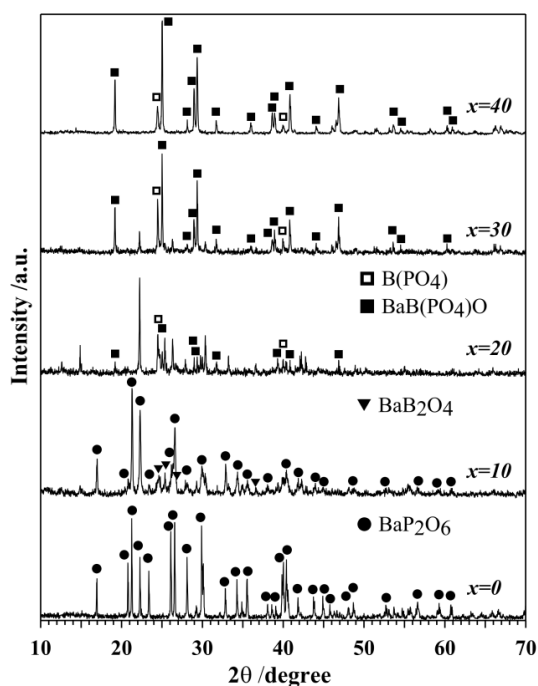


Obr. 36 Kompoziční závislost T_g , T_d a α na obsahu B_2O_3 v kompoziční řadě C: $(50-z)BaO-zB_2O_3-50P_2O_5$. Chyba měření je menší než velikost symbolu.

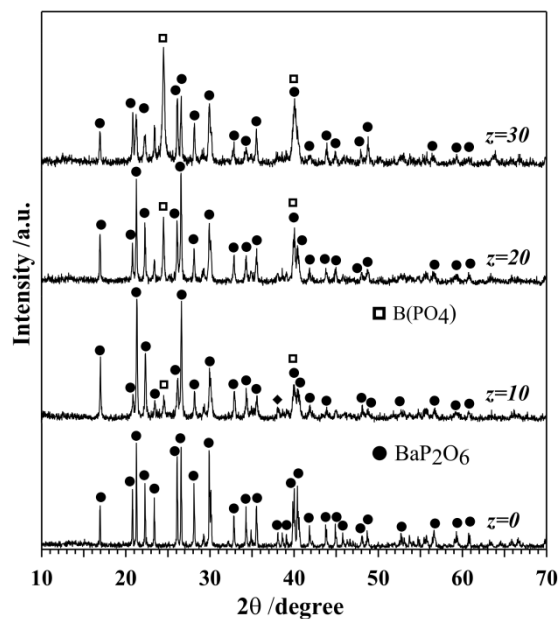
Při studiu termických vlastností skel se běžně setkáváme i s jejich krystalizací. Pomocí difrakční analýzy bývají identifikovány nejrůznější krystalické produkty. Často se rovněž setkáváme se skutečností, že se porovnává struktura skelných a krystalických fází, jelikož uspořádání na krátkou vzdálenost (z anglického short range order) a jednotlivé elementární strukturní celky ve skelných a krystalických fázích o stejném složení, bývají obdobné. V tomto ternárním systému byla použita ke studiu krystalických fází nejen rentgenová difrakční analýza, ale též Ramanova spektroskopie.

Práškové vzorky připravených skel byly temperovány po dobu dvou hodin při teplotách uvedených v tabulce 4 spolu s produkty krystalizace identifikovaných za pomoci databáze [43]. Obdržené difraktogramy pro kompoziční řady A a C jsou pak uvedeny na obrázku 37 a 38. V případě kompoziční řady A bylo nutné temperovat vzorky s obsahem oxidu boritého po dobu 24 hodin vzhledem k nízké tendenci těchto skel vůči krystalizaci. Jak lze usuzovat z obrázku 37, krystalický metafosforečnan barnatý BaP₂O₆ je hlavním

produktem pro vzorky s menším obsahem B_2O_3 , zatímco pro vzorky s $x = 30-50$ je hlavním produktem borofosforečnan barnatý $BaBPO_5$. Malé množství fosforečnanu barnatého a boritanu barnatého BaB_2O_6 bylo rovněž nalezeno v produktech krystalizace u některých vzorků. Obdobně tomu pak je i pro kompoziční řadu B: $40BaO-yB_2O_3-(60-y)P_2O_5$. Difraktogramy vzorků kompoziční řady C jsou uvedeny na obrázku 38, kde je hlavním produktem BaP_2O_6 a pouze malé množství BPO_4 bylo nalezeno u některých vzorků.

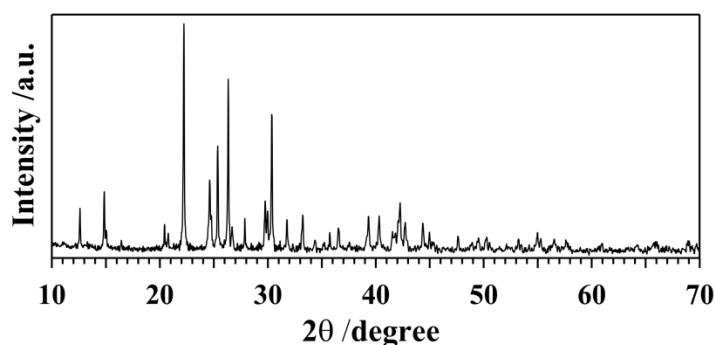


Obr. 37 Difraktogramy zakrystalovaných vzorků řady A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$



Obr. 38 Difraktogramy zakrystalovaných vzorků řady C: $(50-z)BaO-zB_2O_3-50P_2O_5$

Více krystalických produktů poskytla krystalizace skel kompoziční řady D: $(60-w)BaO-wB_2O_3-40P_2O_5$. Difrakční linie produktu krystalizace skla o složení $50BaO-10B_2O_3-40P_2O_5$ nebyly pomocí databáze [43] přiřazeny žádné sloučenině. Dalšími experimenty bylo zjištěno, že tyto linie přísluší nové sloučenině, jejíž složení odpovídá složení skla a které odpovídá vzorci $Ba_5B_2P_8O_{28}$. Její difraktogram je uveden na obrázku 39. Její symetrie odpovídá monoklinické soustavě s parametry elementární buňky $a = 13.845(2)$ Å, $b = 11.915(2)$ Å, $c = 8.684(2)$ Å a $\beta = 128.900(3)^\circ$ a objemem $1115.07(6)$ Å³. Pomocí programu CHECKCELL [44] byla určena prostorová grupa symetrie $P2_1/c$.



Obr. 39 Difraktogram nové sloučeniny $Ba_5B_2P_8O_{28}$.

Tab. 4 Teploty temperace práškových vzorků skel a produkty krystalizace identifikované pomocí rentgenové difrakční analýzy skel řady $BaO-B_2O_3-P_2O_5$.

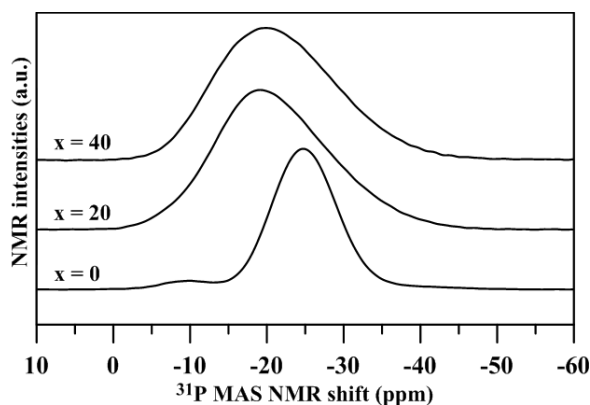
Řada	Číslo vzorku	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	T _a	Produkty krystalizace
		mol. %			°C	
A	1	50	-	50	550	BaP ₂ O ₆
	4	45	10	45	700	BaP ₂ O ₆ , BaB ₂ O ₄
	6	40	20	40	900	BPO ₄ , BaBPO ₅
	9	35	30	35	900	BaBPO ₅ , BPO ₄ , BaB ₂ O ₄
	13	30	40	30	800	BaBPO ₅ , BPO ₄
B	2	40	-	60	600	BaP ₂ O ₆
	5	40	10	50	700	BaP ₂ O ₆ , BPO ₄
	6	40	20	40	900	BPO ₄ , BaBPO ₅
	8	40	30	30	700	Ba ₃ B(PO ₄) ₃
	12	40	40	20	855	BaBPO ₅
C	1	50	-	50	550	BaP ₂ O ₆
	5	40	10	50	700	BaP ₂ O ₆ , BPO ₄
	7	30	20	50	700	BaP ₂ O ₆ , BPO ₄
	11	20	30	50	750	BaP ₂ O ₆ , BPO ₄
D	3	50	10	40	740	Ba ₅ B ₂ P ₈ O ₂₈
	6	40	20	40	900	BPO ₄ , BaBPO ₅
	10	30	30	40	780	Ba ₃ P ₄ O ₁₃ , Ba ₂ B ₂ P ₂ O ₁₀ , BPO ₄
	14	20	40	40	850	BaBPO ₅ , BPO ₄

4.1.3. Struktura skel

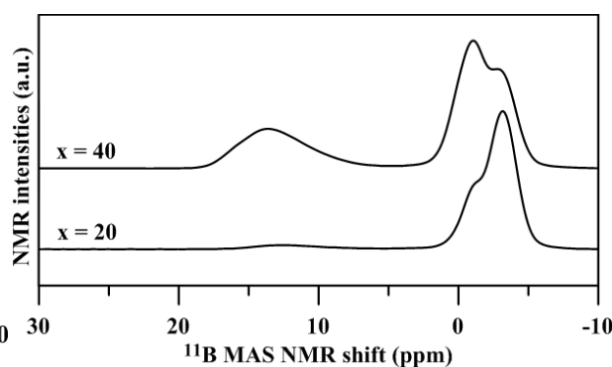
4.1.3.1. Kompoziční řada A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$

³¹P MAS NMR spektra skel kompoziční řady A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$ jsou uvedena na obr. 40. Výchozí spektrum metafosforečnanu barnatého je charakterizováno dominantní rezonancí při hodnotě chemického posunu $\delta = -24,5$ ppm, který je připisován strukturám celkům Q². Přítomnost menšího množství terminálních celků Q¹ na koncích metafosfátových

řetězců se projevuje rezonancí v oblasti chemického posunu $\delta = -9,0$ ppm, což svědčí o mírné nadstechometrii BaO ve složení tohoto skla. S přidavky oxidu B_2O_3 dominuje na spektru rezonance při maximu -19 ppm odpovídající rezonanci strukturních celků Q^1 . ^{11}B MAS NMR spektra kompoziční řady A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$ jsou uvedena na obr. 41 pro vzorky s $x = 20$ a 40. Při nízkých obsazích B_2O_3 (pod 20 mol.%) jsou hlavní borátovou strukturní jednotkou celky BO_4 s rezonancí mezi -4 a 0 ppm. Rezonance při -3.2 ppm je připisována strukturním jednotkám $B(OP)_3O$ obsahující vazby pouze typu B-O..P [45]. Přítomnost strukturních celků $B(OP)_4$ není předpokládána, jelikož jsou charakteristické pouze pro krystalický BPO_4 [8,45]. Rezonance při -1,0 ppm je připisována strukturním celkům $B(OP)_2O_2$, ve kterých jsou vazby B-OP nahrazovány vazbami B-OB. Dominanci vazeb $B^{IV}-O-B^{IV}$ lze předpokládat pro sklo s $x = 20$, kde je obsah BO_3 celků pouze 4%. Pro sklo s $x = 40$ však rovněž přítomnost vazeb $B^{IV}-O-B^{IV}$ nemůže být vyloučena.



Obr. 40 ^{31}P MAS NMR spektra skel řady A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$.



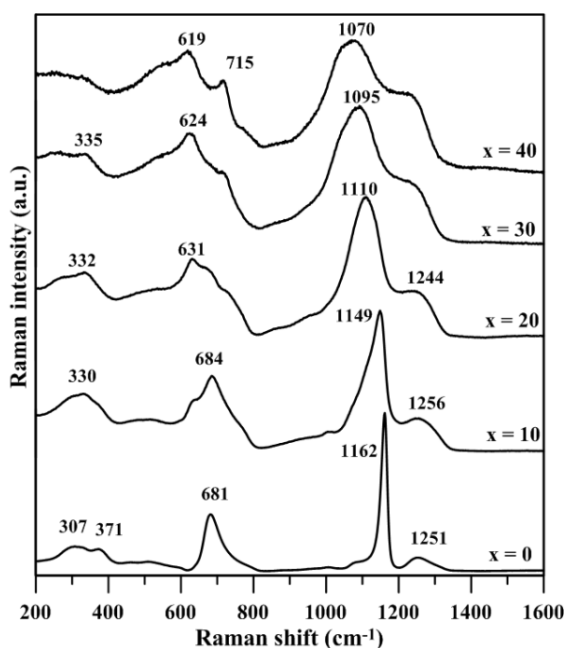
Obr. 41 ^{11}B MAS NMR spektra skel řady A: $(100-x)Ba(PO_3)_2-xB_2O_3$.

Tab. 5 Chemické posuvy a relativní zastoupení borátových strukturních celků ve sklech systému $BaO-B_2O_3-P_2O_5$ glasses.

Číslo vzorku	BaO	B_2O_3	P_2O_5	B(OP) $_3$ O		B(OP) $_2$ O $_2$		BO $_3$	
	mol. %			δ (ppm) $\pm 0,2$	% ± 2	δ (ppm) $\pm 0,2$	% ± 2	δ (ppm) $\pm 0,2$	% ± 2
5	40	10	50	-3,6	97	-1,2	3	-	-
6	40	20	40	-3,2	69	-1,0	27	12,5	4
7	30	20	50	-3,9	93	-1,7	7	-	-
8	40	30	30	-2,9	16	-0,6	59	13,9	25
11	20	30	50	-4,0	96	-1,3	4	-	-
12	40	40	20	-2,0	10	0,2	48	14,7	42
13	30	40	30	-3,3	23	-1,0	46	13,5	31
14	20	40	40	-3,9	70	-1,4	16	12,0	14

Ze získaných ploch pod jednotlivými pásy NMR spekter skel byly obdrženy pomocí programu Dmfit [46] vývoje relativních množství BO_4 a BO_3 celků s měnícím se složením skel ve zvolených kompozičních řadách; relativní množství byla přitom stanovena s možnou chybou ~2%. V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky těchto rozkladů, z nichž je zřejmé, že dochází k nárůstu celků $\text{B(OP)}_2\text{O}_2$. Rezonance charakteristická pro trigonální strukturní celky BO_3 [47] se objevuje na spektrech v oblasti +8 až +18 ppm a její intenzita roste s obsahem B_2O_3 . Rozkladem tohoto spektra pak byl stanoven obsah BO_3 celků na 4% pro sklo s $x = 20$ a 31% pro sklo s $x = 40$.

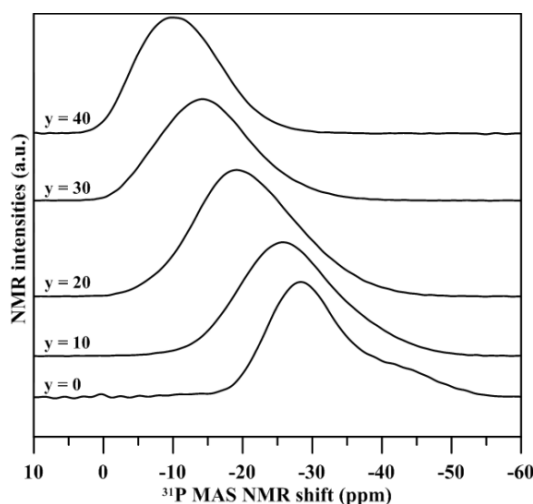
Ramanova spektra skel této kompoziční řady jsou zobrazena na obr. 42. Spektrum výchozího metafosforečnanu barnatého vykazuje dva dominantní pásy 1162 a 681 cm^{-1} . Pás 1162 cm^{-1} je přiřazován symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku ve fosfátových strukturních celcích Q^2 [48] a jeho vlnčet je v dobré shodě s daty Nelsona a Exarhose [49]. Pás 681 cm^{-1} je připisován valenční vibraci kyslíkových atomů ve vazbách P-O-P. Poloha pásu 1162 cm^{-1} se s růstem obsahu B_2O_3 posouvá směrem k nižším hodnotám vlnčetů, což ukazuje na zkracování fosfátových řetězců vestavováním celků BO_4 (při nižších obsazích B_2O_3) a BO_3 (při vyšších obsazích B_2O_3). Pás 681 cm^{-1} se s rostoucím obsahem B_2O_3 rozděluje na dva středně intenzivní pásy při 619 a 715 cm^{-1} . Pás při 619 cm^{-1} může být přiřazen vibracím vazeb P-O-B, zatímco pás při 715 cm^{-1} může být přiřazen vibracím můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P v difosfátových strukturních jednotkách Q^1 . Další možností je pak přiřadit tento pás dýchacím vibracím šestičlenných kruhů obsahujícím trigonální BO_3 a dvě BO_4 jednotky podle práce [50] tykající se sodných borofosfátových skel.



Obr. 42 Ramanova spektra skel řady A: $(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-x\text{B}_2\text{O}_3$.

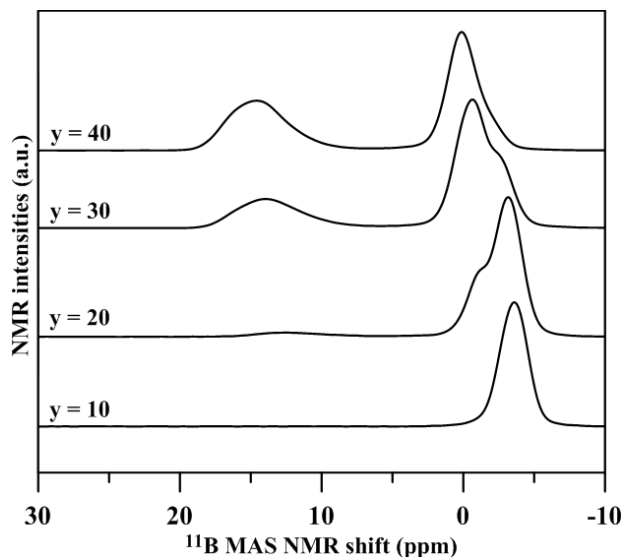
4.1.3.2. Kompoziční řada B: $40\text{BaO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$

^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady B: $40\text{BaO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedena na obr. 43. Na spektru výchozího ultrafosforečnanu barnatého $40\text{BaO}\cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ se objevují dvě rezonance. Dominantní rezonance s hodnotou $\delta = -28$ ppm může být přiřazena strukturálním celkům Q^2 , zatímco rezonance s $\delta = -40,6$ ppm, jeví se jako rameno dominantní rezonance, je připisována strukturálním celkům Q^3 [15]. Rozkladem tohoto spektra bylo zjištěno, že strukturální síť obsahuje 74% celků Q^2 a 26% celků Q^3 , což je v souladu s hodnotami uváděnými v literatuře [15] a rovněž v souladu s Ramanovou spektroskopií. ^{31}P MAS NMR spektra rovněž poukazují na přeměnu fosfátových celků ve směru $\text{Q}^3 \rightarrow \text{Q}^2 \rightarrow \text{Q}^1 \rightarrow \text{Q}^0$ s rostoucím obsahem B_2O_3 .

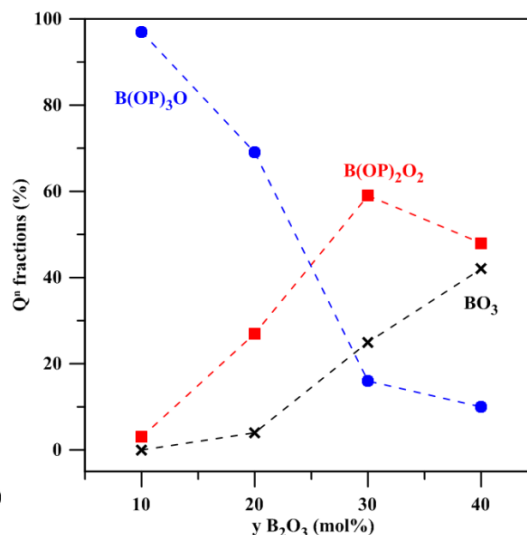


Obr. 43 ^{31}P MAS NMR spektra skel řady B: $40\text{BaO}\cdot y\text{B}_2\text{O}_3\cdot(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

^{11}B MAS NMR skel této kompoziční řady jsou uvedena na obr. 44. Na spektru skla $y = 10$ se objevuje jen jedna rezonance při $-3,6$ ppm, která je přiřazována tetragonálním borátovým celkům $\text{B}(\text{OP})_3\text{O}$ [8, 45]. S rostoucím obsahem B_2O_3 se na spektrech objevuje další rezonance při $-1,0$ ppm, která je připisována celkům $\text{B}(\text{OP})_2\text{O}_2$ [8, 45]. Intenzita této rezonance roste s obsahem B_2O_3 , zatímco intenzita rezonance při $-3,6$ ppm klesá. Rovněž se na spektrech skel $y = 20-40$ objevuje rezonance příslušející trigonálním strukturálním celkům BO_3 . Na obr. 45 je uvedena kompoziční závislost relativního obsahu jednotlivých strukturálních celků na obsahu B_2O_3 . Z tohoto obrázku je patrné, že s klesajícím obsahem P_2O_5 strukturální celky $\text{B}(\text{OP})_3\text{O}$ se třemi vazbami B-OP jsou nahrazovány celky $\text{B}(\text{OP})_2\text{O}_2$ s dvěma vazbami B-OP a jejich zastoupení dosahuje maxima pro sklo s $y = 30$. Obsah BO_3 jednotek prudce roste pro skla v rozmezí $y = 20-40$.

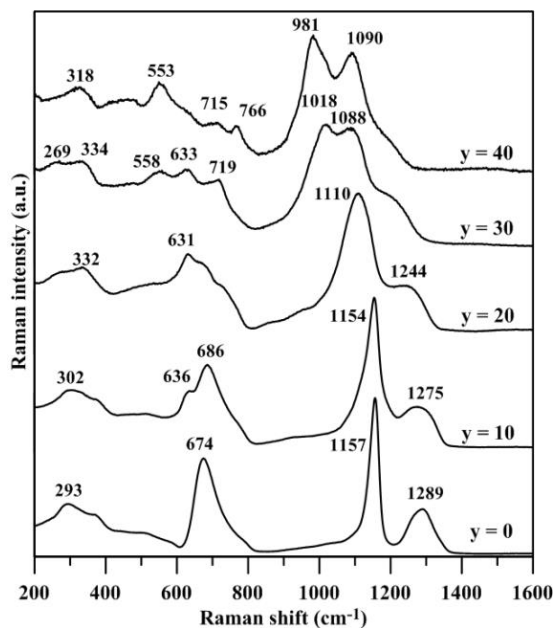


Obr. 44 ^{11}B MAS NMR spektra skel řady B: $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 45 Kompoziční závislost relativního množství borátových strukturálních celků řady B: $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

Ramanova spektra skel kompoziční řady B: $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedena na obrázku 46. Spektrum výchozího ultrafosforečnanu barnatého vykazuje dva silné vibrační pásy při 1157 a 674 cm^{-1} a jeden pás o střední intenzitě při 1289 cm^{-1} . První dva pásy jsou přiřazovány symetrické vibraci nemůstkových atomů kyslíků ve fosfátových celcích Q^2 a symetrické vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P. Pás při 1289 cm^{-1} je pak připisován vibračním dvojně vazby mezi fosforem a terminálním kyslíkem P=O v celcích typu Q^3 [3]. S růstem obsahu B_2O_3 se pak maximum pásu 1157 cm^{-1} posouvá směrem k nižším hodnotám vlnových délek a současně se objevují dva silné vibrační pásy a pro sklo s $y = 40$ je jejich maximum lokalizováno při 981 a 1090 cm^{-1} . Pás 981 cm^{-1} se nachází v oblasti charakteristické pro ortofosforečnanové sloučeniny jako je např. $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, zatímco pás při 1090 cm^{-1} se nachází v oblasti charakteristické pro pyrofosforečnanové sloučeniny jako je např. $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [51]. Lze tudíž předpokládat přítomnost odpovídajících strukturálních celků Q^0 a Q^1 pro sklo s $y = 40$. Středně intenzivní pás $631-636\text{ cm}^{-1}$ pro skla $y = 10-30$ je pak přiřazován vibračním můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-B. Obdobný pás byl pozorován na Ramanových spektrech sodných borofosfátových skel [3]. Pro sklo s nejvyšším obsahem B_2O_3 ($y = 40$) se objevuje na spektru pás při 553 cm^{-1} . Tento pás by pak mohl být připisován borátovým celkům, kdy byl obdobný pás pozorován v některých borátových sklech a byl přiřazen izolovaným tetraedrům BO_4 [52].

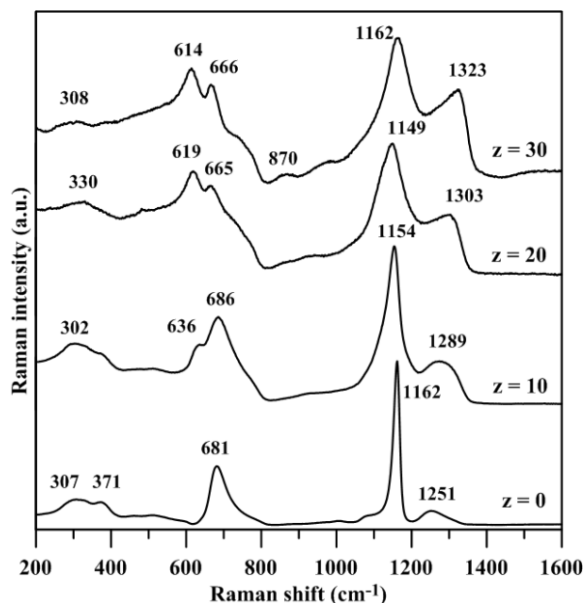


Obr. 46 Ramanova spektra skel řady B: $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

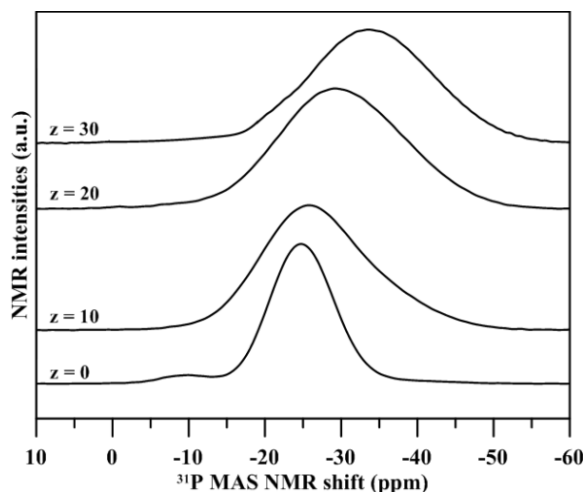
4.1.3.3. Kompoziční řada C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$

Ramanova spektra skel kompoziční řady C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ jsou zobrazena na obr 47. V této kompoziční řadě je jako výchozí sklo metafosforečnan barnatý obdobně jako u kompoziční řady A. V této kompoziční řadě s konstantním obsahem 50 mol.% oxidu fosforečného je oxid barnatý nahrazován oxidem boritým. Na spektrech skel se $z = 10-30$ lze pozorovat vibrační pás při $614-636\text{ cm}^{-1}$, které je opět připisován vibracím ve vazbách P-O-B [3], jehož intenzita roste s obsahem B_2O_3 . Vibrační pás nemůstkových atomů kyslíku v celcích Q^2 zůstává dominantní pro všechny vzorky v této kompoziční řadě. S rostoucím obsahem B_2O_3 lze pozorovat plynulý vývoj dalšího pásu v oblasti vyšších vlnových délek se střední intenzitou pro sklo se $z = 30$ s maximem chemického posunu při 1323 cm^{-1} . Tento pás lze přiřadit vibracím koncových vazeb P=O v celcích Q^3 , což je ve shodě s výsledky z ^{31}P MAS NMR spekter skel této kompoziční řady (obr. 48). S rostoucím obsahem B_2O_3 lze na těchto spektrech pozorovat znatelné rozšiřování hlavní rezonance a posun jejího maxima z $-24,8\text{ ppm}$ pro výchozí metafosforečnan barnatý do -34 ppm pro sklo s 30 mol.% B_2O_3 , tedy do oblasti charakteristické pro strukturní celky Q^3 [15].

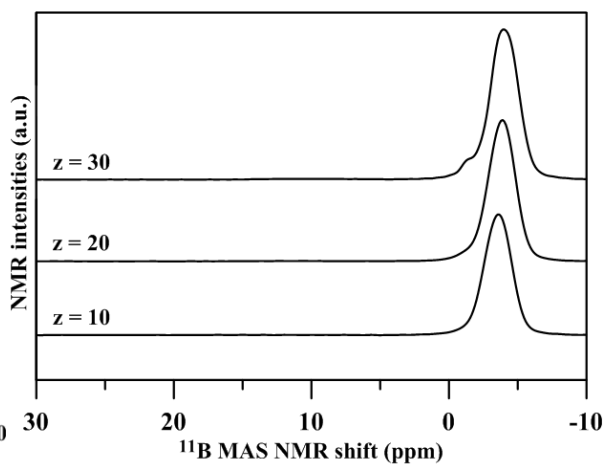
Ze spekter ^{11}B MAS NMR (obr. 49) je patrné, že atomy bóru jsou ve sklech této kompoziční řady pouze jako celky BO_4 . Pouze u skla se $z = 30$ lze se na spektru objevuje malé rameno dominantní rezonance, z čehož je patrné, že se zde vyskytuje malé množství strukturních celků $\text{B}(\text{OP})_3\text{O}$.



Obr. 47 Ramanova spektra skel řady C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 48 ^{31}P MAS NMR spektra skel řady C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

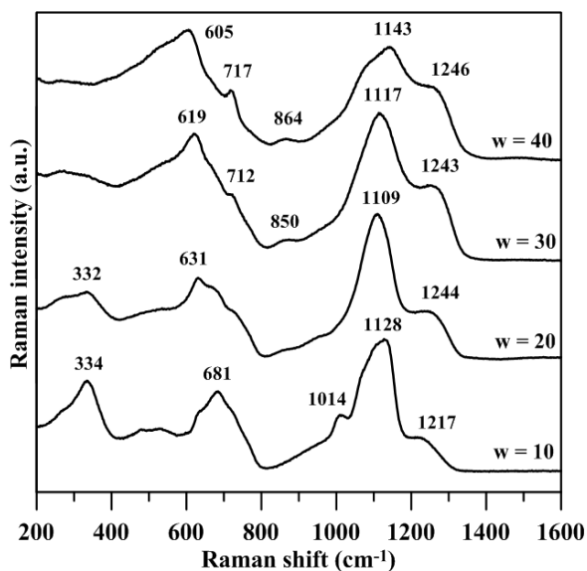


Obr. 49 ^{11}B MAS NMR spektra skel řady C: $(50-z)\text{BaO}-z\text{B}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$.

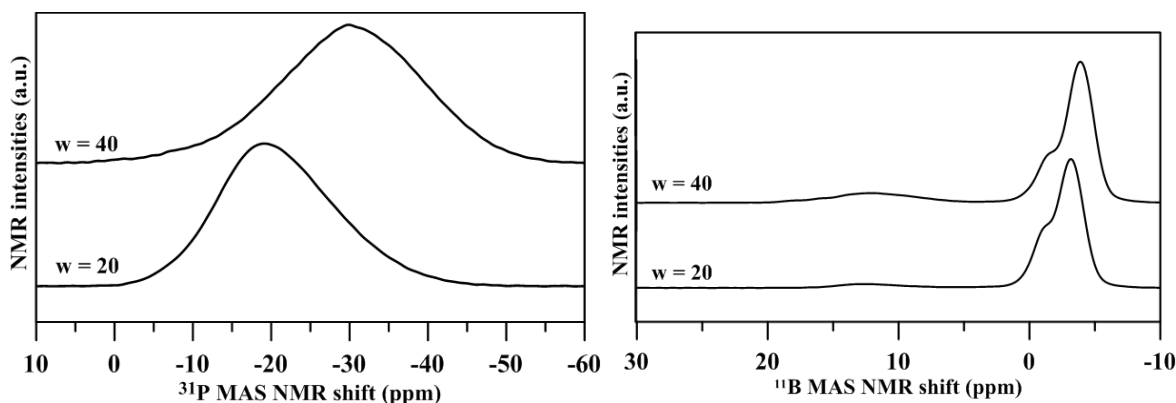
4.1.3.4. Kompoziční řada D: $(60-w)\text{BaO}-w\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$

Ramanova spektra skel kompoziční řady D: $(60-w)\text{BaO}-w\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ jsou zobrazena na obr 50. Z posunu a tvaru dominantního vibračního pásu 1128 cm^{-1} lze usuzovat, že složení těchto skel se posouvá do oblasti polyfosfátů. S rostoucím obsahem B_2O_3 se maximum tohoto pásu posouvá směrem k nižším hodnotám vlnočtů, což svědčí o mírném zkracování fosfátových řetězců. V oblasti $600-800\text{ cm}^{-1}$ intenzita vibrací P-O-P při 681 cm^{-1} klesá, zatímco intenzita pásu $619-631\text{ cm}^{-1}$, přiřazeného vibracím P-O-B, roste. Na obr. 51 jsou zobrazena ^{31}P MAS NMR spektra této řady, kde se rezonance s maximem při -19 ppm pro sklo s $w = 20$ posouvá k hodnotě -29 ppm pro sklo s $w = 40$, což lze připisovat vzniku Q^2 ,

popřípadě Q^3 celků. Důvodem pro tyto změny může být klesající obsah BaO ve sklech, díky čemuž ve struktuře skla dominují směsné celky BO_4 a PO_4 (neboli borofosfátové celky). ^{11}B MAS NMR spektra (obr. 52) potvrzují dominanci BO_4 celků, zatímco obsah BO_3 byl po rozkladu stanoven na 4% pro sklo s $w = 20$ a 14% pro sklo s $w = 40$. Z toho se dá usuzovat, že ve skle $w = 20$ jsou vazby B-O-B v celcích $B(OP)_2O_2$ převážně jako $B^{IV}-O-B^{IV}$ (vzhledem k malému množství trigonálních celků BO_3).



Obr. 50 Ramanova spektra skel řady D: $(60-w)BaO-wB_2O_3-40P_2O_5$.



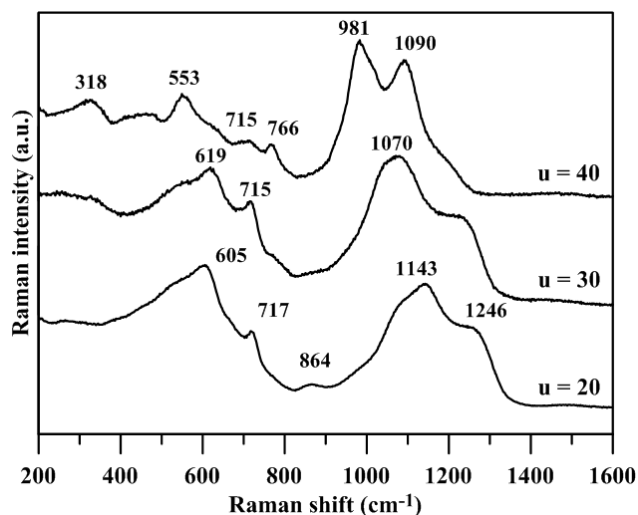
Obr. 51 ^{31}P MAS NMR spektra skel řady D: $(60-w)BaO-wB_2O_3-40P_2O_5$.

Obr. 52 ^{11}B MAS NMR spektra skel řady D: $(60-w)BaO-wB_2O_3-40P_2O_5$.

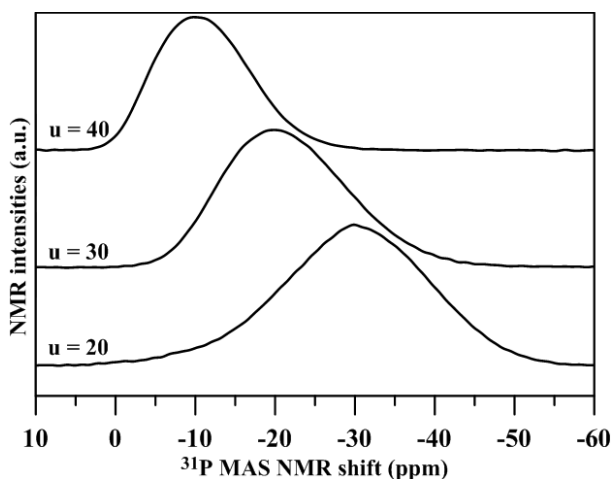
4.1.3.5. Kompoziční řada E: $uBaO-40B_2O_3-(60-u)P_2O_5$

Pro úplnou studii struktury skel ternárního systému $BaO-B_2O_3-P_2O_5$ bylo rovněž zahrnuto vyhodnocení strukturních změn pro skla s konstantním a zároveň nejvyšším obsahem B_2O_3 v řadě E: $uBaO-40B_2O_3-(60-u)P_2O_5$. Na Ramanových spektrech skel této řady (obr. 53) jsou patrné změny vibračních pásů v oblasti $900-1300\text{ cm}^{-1}$, což značí zkracování

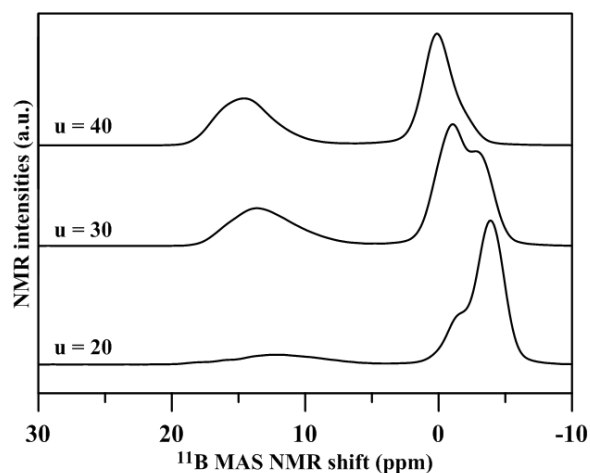
fosfátových řetězců a transformaci celků Q^3 a Q^2 na celky Q^1 (pás 1090 cm^{-1}) a Q^0 (pás 981 cm^{-1}) s rostoucím obsahem BaO a klesajícím obsahem P_2O_5 . Tato skutečnost je potvrzena změnami v ^{31}P MAS NMR spektrech (obr. 54), kde se maximum široké rezonance posouvá směrem ke kladným hodnotám chemického posunu z -29,8 ppm pro sklo s $u = 20$ k -9,8 ppm pro sklo s $u = 40$. Tento posun rovněž poukazuje na zkracování fosfátových řetězců v této kompoziční řadě. Výrazné změny mohou být rovněž pozorovány na ^{11}B MAS NMR spektrech (obr. 55), kde jsou vazby B-OP nahrazovány vazbami B-OB



Obr. 53 Ramanova spektra skel řady E: $u\text{BaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-(60-u)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 54 ^{31}P MAS NMR spektra skel řady E: $u\text{BaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-(60-u)\text{P}_2\text{O}_5$.

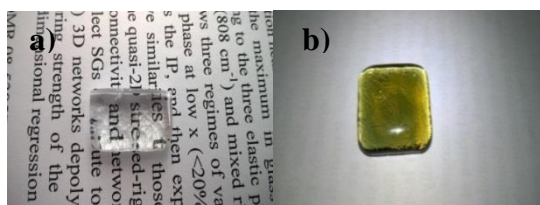


Obr. 55 ^{11}B MAS NMR spektra skel řady E: $u\text{BaO}-40\text{B}_2\text{O}_3-(60-u)\text{P}_2\text{O}_5$.

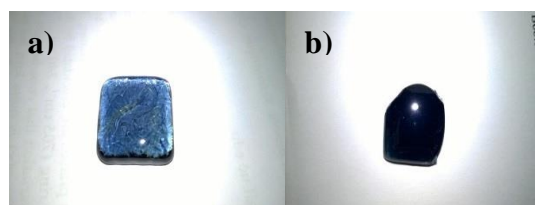
4.2. Borofosfátová skla systému BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅

4.2.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

V kvaternárním systému BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅ bylo připraveno a studováno celkem 15 vzorků skel ve dvou kompozičních řadách: A: (100-x)[0,5BaO-0,1B₂O₃-0,4P₂O₅]-xNb₂O₅ s obsahem 0-45 mol.% Nb₂O₅ a B: 80[0,5BaO-yB₂O₃-(0,5-y)P₂O₅]-20Nb₂O₅ s obsahem 0-20 mol.% Nb₂O₅. Složení všech připravených vzorků a zjištěné hodnoty měrné hmotnosti, ρ, molárního objemu, V_M, teploty skelného přechodu, T_g, teploty krystalizace, T_c, dilatometrické teploty měknutí, T_d, koeficientu teplotní roztažnosti, α, a indexu lomu, n_d, jsou uvedeny v tab. 6. Skla s obsahem Nb₂O₅ nad 20 mol.% byla zbarvena modrozeleně až modře, což je vysvětlováno přítomností iontů Nb⁴⁺ v niobofosfátových sklech [21,23]. Intenzita zbarvení pak roste s růstem obsahu Nb₂O₅ (obr. 56a-b a 57a-b).



Obr. 56 Snímky vzorků skel
(a) 47,5BaO-9,9B₂O₃-38P₂O₅-5Nb₂O₅
(b) 37,5BaO-7,5B₂O₃-30P₂O₅-25Nb₂O₅.



Obr. 57 Snímky vzorků skel
(a) 32,5BaO-6,5B₂O₃-26P₂O₅-35Nb₂O₅
(b) 27,5BaO-5,5B₂O₃-22P₂O₅-45Nb₂O₅.

Jak je patrné z dat uvedených v tabulce 6, měrná hmotnost skel v kompoziční řadě A: (100-x)[0,5BaO-0,1B₂O₃-0,4P₂O₅]-xNb₂O₅ vzrůstá s rostoucím množstvím Nb₂O₅ ve sklech, stejně tak jako molární objem těchto skel. V případě druhé kompoziční řady B: 80[0,5BaO-yB₂O₃-(0,5-y)P₂O₅]-20Nb₂O₅ s rostoucím množstvím B₂O₃ ve sklech měrná hmotnost vzrůstá, zatímco molární objem mírně klesá. Vzrůst měrné hmotnosti skel v kompoziční řadě (100-x)[0,5BaO-0,1B₂O₃-0,4P₂O₅]-xNb₂O₅ souvisí s růstem obsahu oxidu niobického ve sklech vedoucím k růstu střední relativní molekulové hmotnosti. Vzrůst molárního objemu v této řadě souvisí s růstem počtu atomů v molekulové jednotce skla. Naproti tomu molární objem skel v kompoziční řadě B klesá, protože dochází k záměně sedmi atomů P₂O₅ za pět atomů B₂O₃. Vliv na pokles molárního objemu má ovšem též změna struktury skel této řady související s větším propojením strukturální sítě prostřednictvím tetraedrických celků BO₄ vytvářených v borofosfátových sklech atomy bóru [31].

Tab. 6 Složení, měrná hmotnost, ρ , molární objem, V_M , teplota skelného přechodu, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d , teplota krystalizace, T_c , koeficient teplotní roztažnosti, α (100-200°C), a indexu lomu, n_d , skel systému BaO-B₂O₃-Nb₂O₅-P₂O₅.

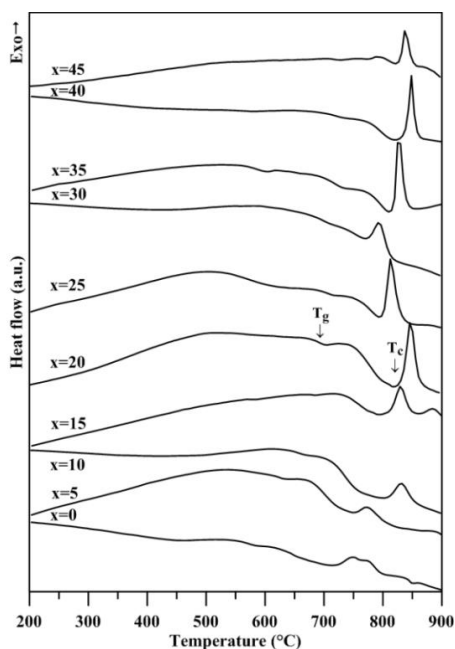
Řada	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_m \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_c \pm 2$	$T_d \pm 2$	$\alpha \pm 0,3$ (100-200°C)	$n_d \pm 0,005$
	mol. %				$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	°C	°C	°C	$\text{ppm} \cdot \text{°C}^{-1}$	
A	50	10	40	-	3,83	36,7	551	722	588	14,0	1,622
	47,5	9,5	38	5	3,87	37,9	600	756	636	12,3	1,656
	45	9	36	10	3,92	38,8	636	801	669	10,3	1,688
	42,5	8,5	34	15	3,97	40,2	652	814	689	9,6	1,723
	40	8	32	20	4,04	40,9	671	801	703	8,9	1,768
	37,5	7,5	30	25	4,11	41,8	676	803	723	8,3	1,818
	35	7	28	30	4,15	42,9	685	778	728	8,0	1,872
	32,5	6,5	26	35	4,22	43,7	691	820	728	7,0	1,917
	30	6	24	40	4,26	44,8	692	841	738	7,0	1,965
	27,5	5,5	22	45	4,35	45,2	704	830	732	6,7	2,007
B	40	-	40	20	3,99	42,9	667	814	711	9,8	1,747
	40	4	36	20	4,02	41,9	688	821	712	8,9	1,761
	40	8	32	20	4,04	40,9	671	801	703	8,9	1,768
	40	12	28	20	4,09	39,7	665	802	700	9,1	1,774
	40	16	24	20	4,15	38,5	660	789	697	9,4	1,782
	40	20	20	20	4,18	37,6	636	806	677	9,5	1,813

U skel kompoziční řady A: (100-x)[0,5BaO-0,1B₂O₃-0,4P₂O₅]-xNb₂O₅ se ukázalo, že rychlost rozpouštění skel je velmi nízká, a to pod $2 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Úbytky hmotnosti skel po interakci vzorků s destilovanou vodou po dobu 24 hodin při pokojové teplotě a při teplotě 80°C jsou téměř neměřitelné a se složením se příliš nemění. Studovaná skla tedy vykazují vysokou chemickou odolnost. Pozitivní vliv zvýšení chemické odolnosti skel s přísadkou oxidu niobického byl pozorován už v pracích předchozích [31,53], kdy i u borofosfátových skel alkalických kovů s růstem obsahu Nb₂O₅ výrazně klesá rychlost rozpouštění skel. Totéž platí tedy i u studovaných borofosfátových skel barnatých. U vzorků skel kompoziční řady A: (100-x)[0,5BaO-0,1B₂O₃-0,4P₂O₅]-xNb₂O₅ byl změřen index lomu (tabulka 6), jehož hodnota u skel této řady výrazně vzrůstá v rozmezí 1,622 – 2,007. U druhé kompoziční řady B: 80[0,5BaO-yB₂O₃-(0,5-y)P₂O₅]-20Nb₂O₅ se index lomu v závislosti na obsahu B₂O₃ už tak výrazně nemění a jeho hodnota jen mírně vzrůstá, jak je uvedeno v tabulce 6.

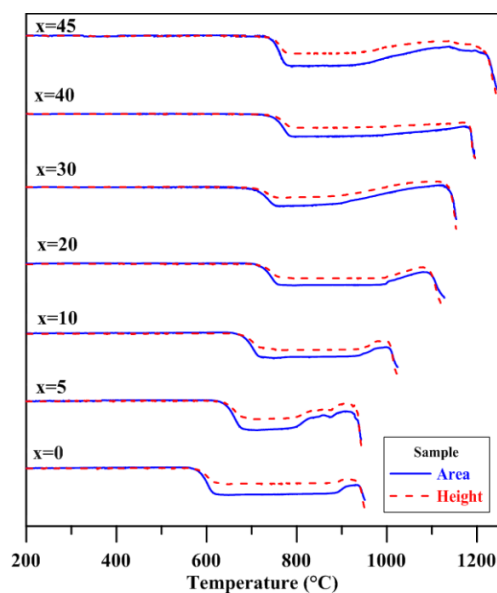
4.2.2 Termické vlastnosti a krystalizace skel

Termické vlastnosti skel byly studovány metodou DTA, dilatometrie a žárové mikroskopie u všech připravených vzorků kvartérního systému skel BaO-Nb₂O₅-B₂O₃-P₂O₅. Vzhledem k nevýrazným změnám na termických křivkách v případě kompoziční řady B: 80[0,5BaO-yB₂O₃-(0,5-y)P₂O₅]-20Nb₂O₅, jsou obrázky uvedeny pouze pro kompoziční

řadu A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$. DTA křivky skel kompoziční řady A jsou uvedeny na obrázku 58. Jak je patrné z tohoto obrázku, jsou na těchto křivkách výrazné exotermní krystalizační píky v oblasti teplot 750-850°C. Hodnoty teplot krystalizace, T_c , byly odečteny jako onset krystalizačního píku a jsou uvedeny v tabulce 6. Jejich vyhodnocení nebylo problematické, zatímco vyhodnocení teplot skelné transformace bylo obtížné vzhledem k tomu, že změny tepelné kapacity skel v oblasti skelné transformace nebyly příliš výrazné. K orientačnímu určení polohy T_g často sloužily křivky ze žárové mikroskopie (obr. 59). Přesnější určení teploty skelné transformace studovaných skel pak poskytla dilatometrická měření (obr. 60).



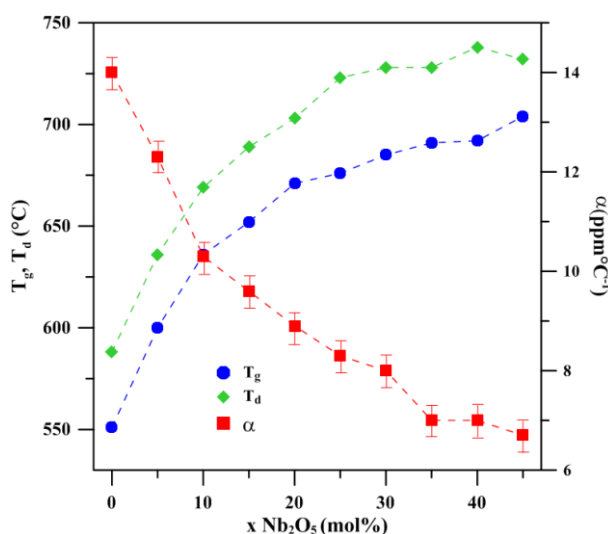
Obr. 58 DTA křivky skel kompoziční řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.



Obr. 59 ŽM křivky skel kompoziční řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Pomocí dilatometrických měření byly získány nejen hodnoty teploty skelné transformace, T_g , ale i dilatometrické teploty měknutí, T_d , a koeficient teplotní roztažnosti skel, α , které jsou souhrnně uvedeny v tabulce 6 pro obě dvě kompoziční řady. Z obr. 60 je patrné, že v kompoziční řadě A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ teplota skelné transformace roste s rostoucím obsahem Nb_2O_5 , což je připisováno hlavně vzniku silných vazeb Nb-O ($D_{298}^0(\text{Nb-O}) = 771.5 \pm 21.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [54]), které nahrazují slabší vazby P-O ($D_{298}^0(\text{P-O}) = 599 \pm 12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [54]) ve strukturní síti skel. Obdobný průběh má i dilatometrická teplota měknutí, T_d . Naproti tomu koeficient teplotní roztažnosti klesá s rostoucím obsahem Nb_2O_5 . Kompoziční závislost T_g a T_d v kompoziční řadě B není tak

výrazná a rostoucím obsahem B_2O_3 dochází k mírnému poklesu těchto hodnot.



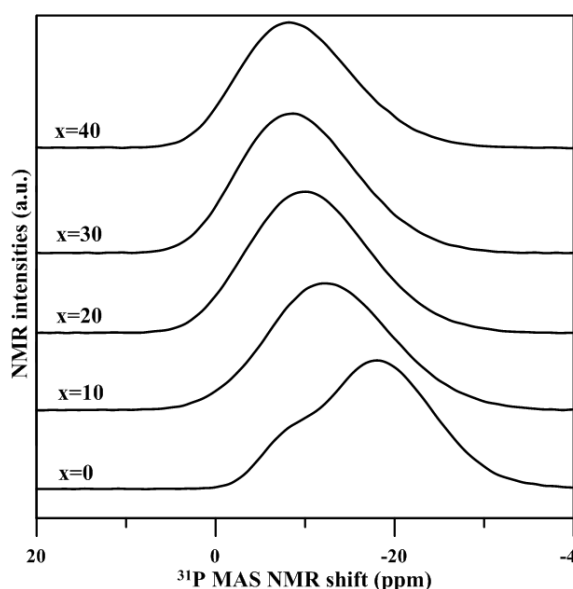
Obr. 60 Kompoziční závislost T_g , T_d a α na obsahu Nb_2O_5 v kompoziční řadě A: $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xNb_2O_5$. Chyba měření je menší než velikost symbolu.

4.2.3. Struktura skel

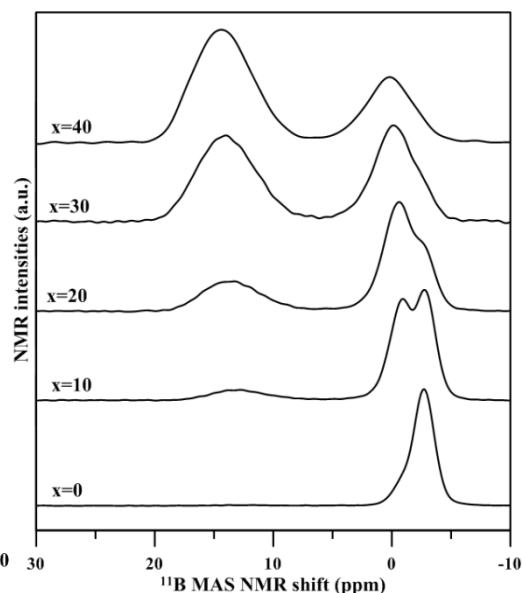
4.2.3.1. Kompoziční řada A: $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xNb_2O_5$

^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady A jsou uvedena na obrázku 61. Spektrum výchozího skla bez Nb_2O_5 ($x = 0$) se skládá ze dvou rezonancí při $-18,0$ ppm a -8 ppm, které jsou připisovány rezonancím strukturních celků Q^2 , resp. Q^1 , což je v souladu s pracemi [31,55]. S rostoucím obsahem Nb_2O_5 se tyto dvě rezonance spojí v jednu, jejíž maximum se posouvá k hodnotám chemického posunu okolo -8 ppm pro sklo s obsahem 40 mol.% Nb_2O_5 . Pro skla v rozmezí $x = 20-40$ mol.% Nb_2O_5 se toto maximum posouvá jen nepatrně, což ukazuje na fakt, že se koordinační uspořádání atomů fosforu v tomto rozmezí téměř nemění. Tyto pozorované změny mohou být připsány zkracování řetězců tvořených tetraedry PO_4 a BO_4 vestavováním niobátových jednotek do struktury těchto skel. Na obr. 62 jsou uvedena ^{11}B MAS NMR spektra skel kompoziční řady A: $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xNb_2O_5$. Spektrum výchozího skla borofosforečnanu barnatého bez Nb_2O_5 ($x = 0$) se skládá ze dvou rezonancí. Silnější při $-2,7$ ppm a slabšího při $-0,9$ ppm, která je ramenem na levé straně silnější rezonance. Rezonance $-2,7$ ppm je připisována tetraedrickým celkům $B(OP)_3O$ s třemi vazbami B-O-P [8,55,56], zatímco rezonance $-0,9$ ppm je připisována tetraedrickým jednotkám $B(OP)_2O_2$ s jednou vazbou $B^{IV}-O-B^{IV}$, jelikož zde nejsou přítomné BO_3 jednotky pro vznik vazeb $B^{IV}-O-B^{III}$. S rostoucím obsahem Nb_2O_5 intenzita rezonance $-0,9$ ppm roste, zatímco intenzita rezonance $-2,7$ ppm

klesá. Na spektru skla s $x = 10$ se objevuje další rezonance při $+13,2$ ppm, která je připisována trigonálním strukturním celkům BO_3 [47]. Její intenzita roste s rostoucím obsahem Nb_2O_5 a zároveň se její maximum posouvá až na hodnotu $\delta = +14,4$ ppm. Rozkladem těchto spekter pomocí programu Dmfit [46] byly získány hodnoty relativního zastoupení celků BO_3 a BO_4 . Výsledky těchto rozkladů jsou pak souhrnně uvedeny v tabulce 7 a grafické znázornění pro kompoziční řadu A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ je uvedeno na obr. 63.



Obr. 61 ^{31}P MAS NMR křivky skel řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

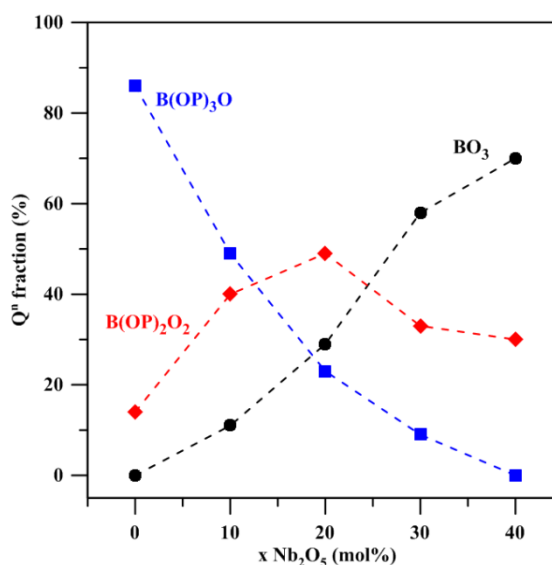


Obr. 62 ^{11}B MAS NMR křivky skel řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Jak je patrné z obr. 63, dominantními jednotkami v těchto sklech jsou tetragonální BO_4 a trigonální jednotky BO_3 . Zastoupení jednotek BO_4 s rostoucím obsahem Nb_2O_5 klesá, zatímco zastoupení jednotek BO_3 roste. Pro sklo s $x = 40$ mol.% Nb_2O_5 pak obsah BO_3 jednotek převyšuje $2/3$ z celkového počtu všech borátových jednotek. Směsné jednotky $\text{B}(\text{OP})_2\text{O}_2$ obsahující mimo vazby O-P, také vazby O-B a O-Nb, mají maximální procentuální zastoupení pro sklo $x = 20$ mol.% Nb_2O_5 . Lze předpokládat, že tetraedry BO_4 ve sklech s $x > 0$ obsahují nejen můstky $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-P}$, ale rovněž $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-Nb}$ a je možné, že i $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$ a $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{III}}$. Bohužel není možné přiřadit tyto jednotlivé vazby v rezonanci ≈ 0 ppm z NMR dat, ale lze předpokládat, že s rostoucím obsahem Nb_2O_5 a klesajícím obsahem B_2O_3 , bude podíl vazeb B-O-Nb ve strukturní síti růst.

Tab. 7 Hodnoty chemických posunů a relativní zastoupení borátových strukturních celků ve sklech systému $BaO-B_2O_3-P_2O_5-Nb_2O_5$.

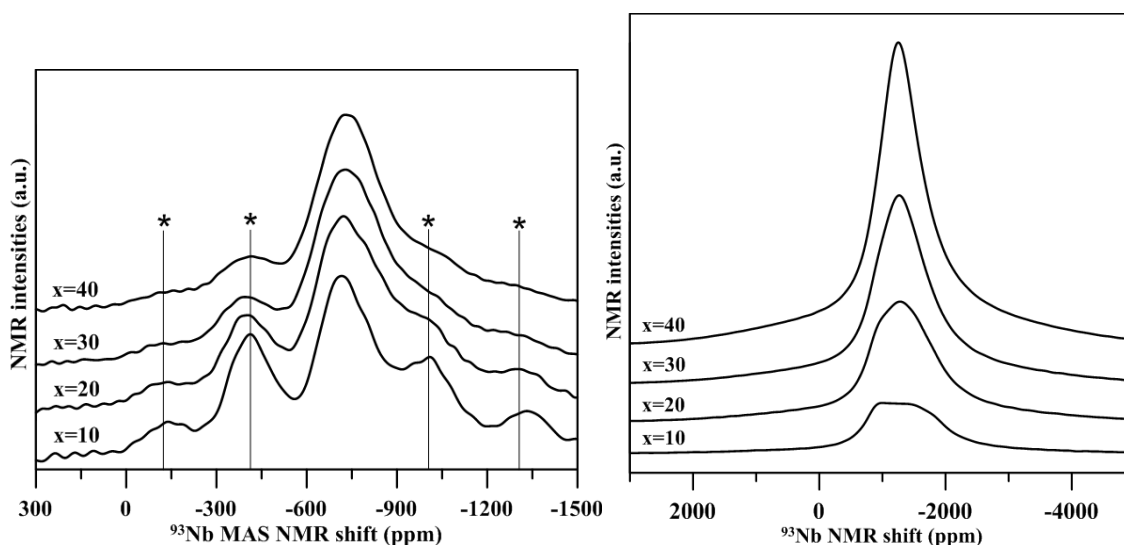
Řada	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	B(OP) ₃ O		B(OP) ₂ O ₂		BO ₃	
	mol. %				δ(ppm) ±0,2	% ±2	δ(ppm) ±0,2	% ±2	δ(ppm) ±0,2	% ±2
A	50	10	40	-	-2,7	86	-0,9	14	-	-
	45	9	36	10	-2,8	49	-0,8	40	13,2	11
	40	8	32	20	-2,8	23	-0,5	49	13,6	29
	35	7	28	30	-2,4	9	-0,1	33	14,0	58
	30	6	24	40	-	-	0,3	30	14,4	70
B	40	8	32	20	-2,8	23	-0,5	49	13,6	29
	40	20	20	20	-2,2	8	0,3	41	14,6	52



Obr. 63 Kompoziční závislost relativního množství borátových strukturních celků kompoziční řady A: $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xNb_2O_5$.

Na obr. 64 jsou uvedena ⁹³Nb MAS NMR spektra skel kompoziční řady A. Pro tato měření byla použita sonda umožňující rotaci vzorku při 60 kHz, což umožnilo obdržet spektrum skla s oddělenou centrální rezonancí od rotačních postranních pásů souvisejících s rotací vzorku (tzv. spinning sidebands). I přesto je však na spektrech patrné značné rozšíření rezonančního signálu, což je zapříčiněno vysokou hodnotou kvadrupólové konstanty izotopu ⁹³Nb ($I = +9/2$) a rovněž jeho vysokou anizotropií chemického posunu. Nebylo tudíž možné získat spektra s vysokým rozlišením, nicméně lze pozorovat rozšiřování centrální rezonance s rostoucím množstvím Nb₂O₅, což naznačuje, že lokální koordinace atomů niobu se mění se složením skel. Na obr. 65 jsou zobrazena ⁹³Nb NMR spektra skel této kompoziční řady měřená za statických podmínek. Předchozí práce na sodných niobáto-fosfátových sklech sodných [26] naznačila, že chemické posuny v rozmezí od -1000 do -1250 ppm lze přiřadit oktaedřům NbO₆ navzájem propojených hranou či vrcholem a ty v rozmezí od -1300 do

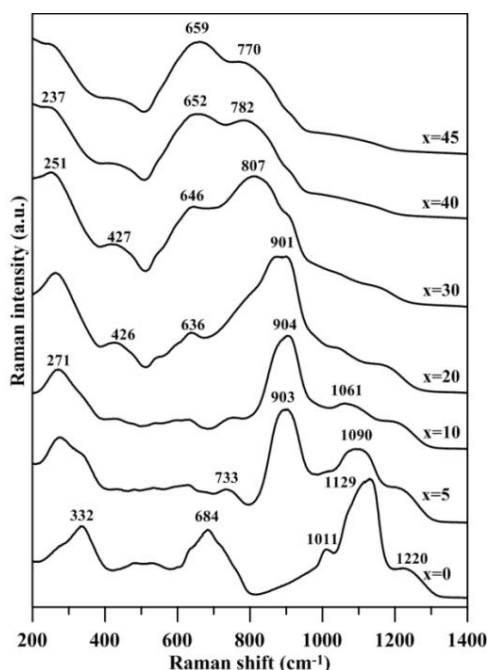
-1650 ppm pak směsným niobáto-fosfátovým celkům. Jak je patrné z obrázku 65, statická ^{93}Nb spektra jsou nesymetrická při nízkém obsahu Nb_2O_5 , ale stávají se více symetrickými s rostoucím obsahem Nb_2O_5 ve sklech. Tuto skutečnost lze interpretovat tak, že se lokální koordinace atomů niobu stává více pravidelnou. Tento závěr je pak v dobré shodě s výsledky získanými u niobáto-fosfátových skel sodných [26]. Ve sklech kvartérního systému $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ studovaných v této disertační práci má přítomnost barya namísto sodíku za následek větší šířku rezonancí, pravděpodobně v důsledku větší distribuce lokální koordinace, které přispívá ke zvýšení anizotropie chemického posunu a kvadrupolárních parametrů.



Obr. 64 ^{93}Nb MAS NMR křivky skel řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$. **Obr. 65** ^{93}Nb NMR křivky skel řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Na obrázku 66 jsou uvedena Ramanova spektra skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$. Spektrum výchozího skla $50\text{BaO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ vykazuje jeden široký dominantní pás 1129 cm^{-1} , který je přiřazován symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku ve fosfátových strukturních celcích Q^2 [48]. Pás 681 cm^{-1} je připisován valenční vibraci kyslíkových atomů ve vazbách P-O-P a pás 332 cm^{-1} je připisován deformačním vibracím fosfátových strukturních celků. S růstem obsahu Nb_2O_5 ve sklech se poloha vibračního pásu 1129 cm^{-1} posouvá směrem k nižším hodnotám vlnočtů a pro sklo obsahující 5 mol.% Nb_2O_5 se tento pás nachází při 1090 cm^{-1} a jeho intenzita výrazně klesá. Důvodem je přítomnost silného vibračního pásu $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. Tento pás je dominantní pro skla s $x = 5-20$ mol.% Nb_2O_5 a je připisován valenčním vibracím vazeb Nb-O v izolovaných a deformovaných oktaedrech NbO_6 [23]. Ramanův rozptyl na těchto oktaedrech je mnohem intenzivnější než na fosfátových strukturních celcích a proto postupně

s růstem obsahu Nb_2O_5 ve studovaných sklech dochází v rozmezí koncentrací 0-20 mol.% Nb_2O_5 prakticky k vymizení vibračních pásů charakteristických pro fosfátové strukturní celky. Proto není možné z Ramanových spekter pro skla s obsahem Nb_2O_5 vyšším než 20 mol.% získat informace týkající se právě fosfátových strukturních celků. Na spektrech skel s obsahem Nb_2O_5 v rozmezí 30-40 mol.% dominuje široký pás 799-853 cm^{-1} . Tento pás je připisován vibračním vazeb Nb-O v řetězcích Nb-O-Nb tvořených oktaedry NbO_6 spojenými svými vrcholy [23]. Pro skla s nejvyššími obsahy Nb_2O_5 pak ve spektrech dominují vibrační pásy 652-659 cm^{-1} . Tyto pásy jsou připisovány vibračním řetězců vazeb Nb-O-Nb mezi oktaedry NbO_6 vytvářejících trojdimenzionální síť klastrů tvořených těmito oktaedry [23].

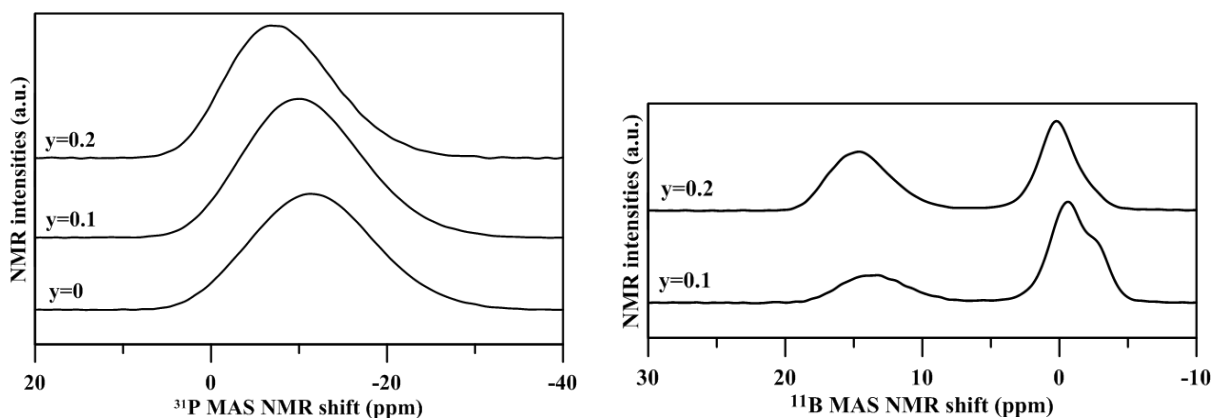


Obr. 66 Ramanova spektra skel kompoziční řady A: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{Nb}_2\text{O}_5$.

4.2.3.2. Kompoziční řada B: $80[0,5\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(0,5-y)\text{P}_2\text{O}_5]-20\text{Nb}_2\text{O}_5$

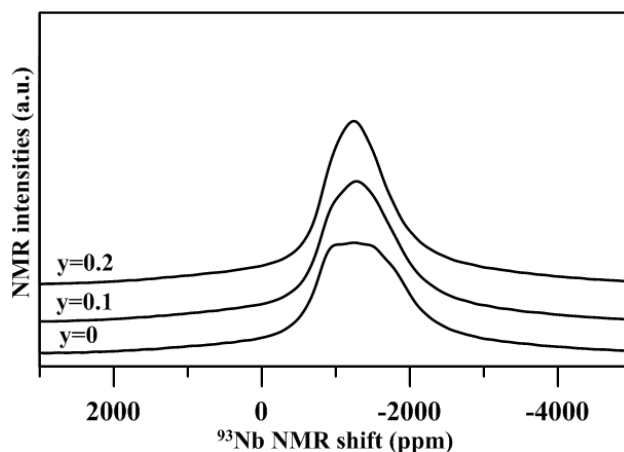
^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady B s konstantním obsahem 20 mol.% Nb_2O_5 jsou uvedena na obrázku 67. Poloha širokého rezonančního pásu se se zvyšujícím obsahem B_2O_3 posouvá k vyšším frekvencím od -11,2 ppm pro výchozí sklo bez obsahu B_2O_3 ($y = 0$) až k -7,0 ppm pro sklo s $y = 0,2$ (20 mol.% B_2O_3). Tento posun lze připsat zkracování fosfátových řetězců v důsledku klesajícího obsahu P_2O_5 a rozštěpení P-O-P vazeb vestavováním borátových strukturních celků do fosfátové skelné sítě. ^{11}B MAS NMR spektra skel této kompoziční řady byla měřena pouze u dvou skel s $y = 0,10$ a $0,20$, tj. s poměrem $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 10/40$ a $20/30$. Tato dvě spektra jsou uvedena na obr. 68 a ukazují vývoj změn s rostoucím poměrem $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$. Snížení obsahu P_2O_5 vede ke snížení intenzity

signálu -2,2 ppm, připisovaného celkům $B(OP)_3O$, které činí pouze 8 % všech borátových strukturních celků pro sklo s $y = 0,20$. Současně se počet trigonálních celků BO_3 zvyšuje a činí 52 % z celkového počtu borátových celků pro sklo s $y = 0,20$.



Obr. 67 ^{31}P MAS NMR křivky skel řady B: $80[0,5BaO-yB_2O_3-(0,5-y)P_2O_5]-20Nb_2O_5$. **Obr. 68** ^{11}B MAS NMR křivky skel řady B: $80[0,5BaO-yB_2O_3-(0,5-y)P_2O_5]-20Nb_2O_5$.

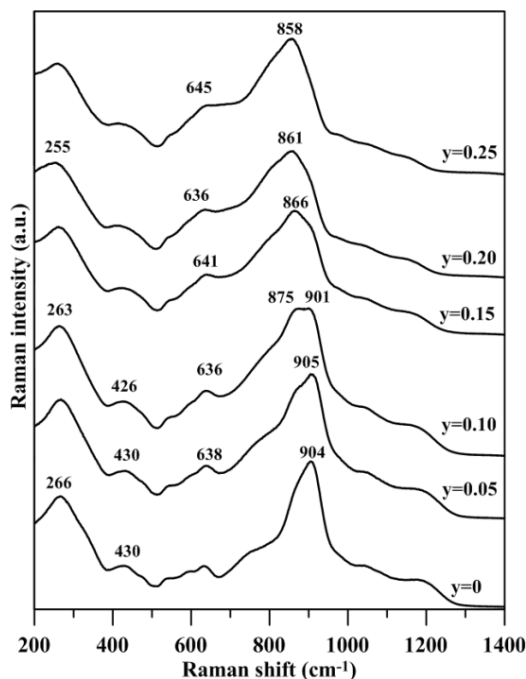
Na obr. 69 jsou uvedena statická NMR spektra jader ^{93}Nb skel kompoziční řady $80[0,5BaO-yB_2O_3-(0,5-y)P_2O_5]-20Nb_2O_5$, která rovněž vykazují nesymetrický tvar rezonance u výchozího vzorku skla o složení $40BaO-40P_2O_5-20Nb_2O_5$. V této kompoziční řadě skel nahrazování P_2O_5 za B_2O_3 má za následek více symetrický tvar signálu jader ^{93}Nb ve statických spektrech. To znamená, že přítomnost B_2O_3 indukuje symetričnost oktaedrů NbO_6 . Můžeme též předpokládat náhodná propojení oktaedrů NbO_6 jak s borátovými, tak fosfátovými strukturními celky, které vedou k symetričtějším tvaru oktaedrů.



Obr. 69 ^{93}Nb static-NMR křivky skel kompoziční řady B: $80[0,5BaO-yB_2O_3-(0,5-y)P_2O_5]-20Nb_2O_5$.

Ramanova spektra skel kompoziční řady B: $80[0,5BaO-yB_2O_3-(0,5-y)P_2O_5]-20Nb_2O_5$ jsou zobrazena na obr. 70. Jelikož jsou vibrační pásy fosfátových a borátových strukturních celků velmi slabé, lze na Ramanových spektrech pozorovat pouze změny u pásů připisovaných vibracím niobátových strukturních celků. Se zvyšujícím se obsahem B_2O_3

a klesajícím obsahem P_2O_5 pozorujeme v Ramanových spektrech pokles intenzity vibračního pásu 904 cm^{-1} vazeb Nb-O v izolovaných oktaedrech NbO_6 [23], zatímco intenzita vibračního pásu $858\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ roste. Tyto změny poukazují na další jev, který nastává při záměně P_2O_5 za B_2O_3 , kterým je tvorba klastrů složených z oktaedrů NbO_6 . Tyto změny mohou být způsobeny následkem poklesu počtu atomů kyslíku v borofosfátové strukturní síti, což má za následek propojování oktaedrů vazbami Nb-O-Nb. Tyto závěry jsou ve shodě s výsledky obdrženy z měření statických spekter jader ^{93}Nb .



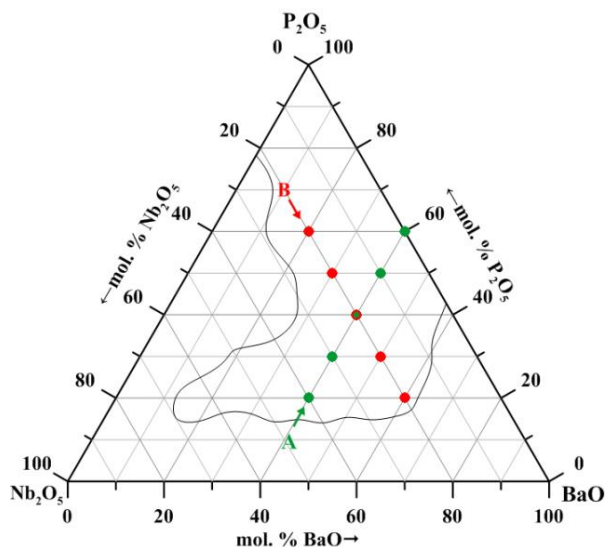
Obr. 70 Ramanova spektra skel kompoziční řady B: $80[0,5\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(0,5-y)\text{P}_2\text{O}_5]-20\text{Nb}_2\text{O}_5$.

4.3. Fosfátová skla systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$

4.3.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

V ternárním systému skel $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ bylo připraveno a studováno celkem 9 vzorků skel ve dvou kompozičních řadách: A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ s obsahem oxidu niobického v rozmezí 0-40 mol.% a B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$ s obsahem oxidu barnatého v rozmezí 20-60 mol.% a konstantním obsahem Nb_2O_5 20 mol.%. Složení skel je uvedeno v ternárním diagramu na obr. 71. Zjištěné hodnoty měrné hmotnosti, ρ , molárního objemu, V_m , teploty skelného přechodu, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d , koeficientu teplotní roztažnosti, α , a indexu lomu, n_d , těchto skel jsou uvedeny v tab. 8. Dvě skla z kompoziční řady B s obsahem 50 a 60 mol.% P_2O_5 byla zbarvena tmavě modře, což

naznačuje přítomnost iontů Nb^{4+} [21,23], zatímco všechna ostatní skla byla čirá či nažloutlá (obr. 72).



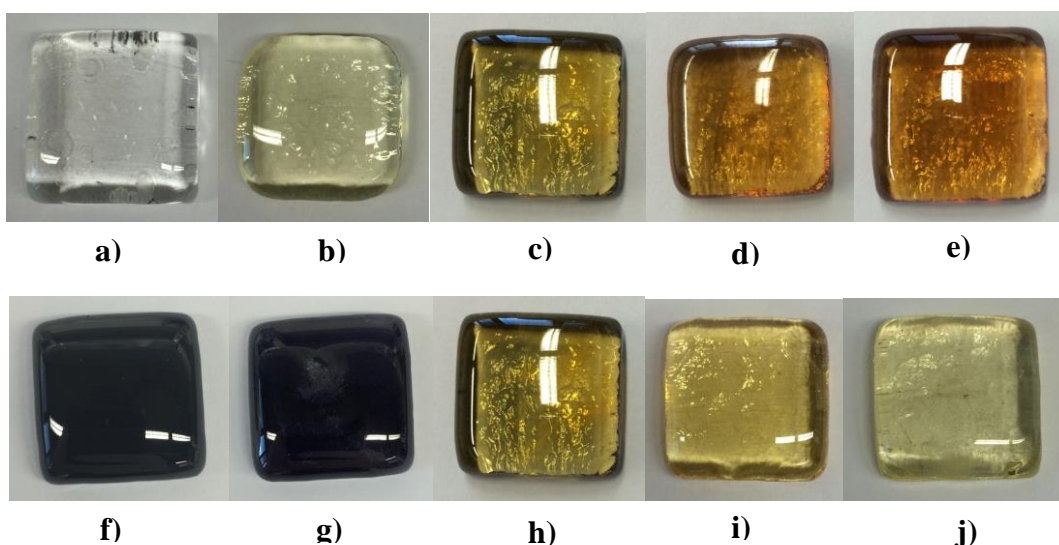
Obr. 71 Skla připravená v ternárním systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$.

Tab. 8 Složení, měrná hmotnost, ρ , molární objem, V_M , teplota skelného přechodu, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d , koeficient teplotní roztažnosti, α , a indexu lomu, n_d , skel v systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$.

Řada	BaO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_m \pm 0,5$	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$	$\alpha \pm 0,3$ (100-200°C)	$n_d \pm 0,005$
	mol. %			g.cm ⁻³	cm ³ .mol ⁻¹	°C	°C	ppm.°C ⁻¹	-
A	40	-	60	3,28	44.7	324	359	14,5	1,558
	40	10	50	3,60	44.1	546	580	10,7	1,651
	40	20	40	3,97	43.5	676	710	8,6	1,745
	40	30	30	4,26	43.0	729	758	8,0	1,863
	40	40	20	4,61	42.5	727	750	8,7	1,993
B	20	20	60	3,26	51.8	620	671	7,3	1,670
	30	20	50	3,52	48.4	650	680	8,1	1,694
	40	20	40	3,96	43.5	676	710	9,3	1,745
	50	20	30	4,37	38.9	718	743	11,6	1,801
	60	20	20	4,73	36.7	725	750	13,1	1,835

Jak je patrné z dat uvedených v tabulce 8, v případě kompoziční řady A, ve které se všechny připravené vzorky vyznačují konstantním obsahem BaO (40 mol.%), měrná hmotnost vzrůstá s rostoucím obsahem Nb₂O₅. Hlavní příčinou tohoto růstu je nahrazování lehčího oxidu fosforečného P₂O₅ ($M = 141,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) těžším oxidem niobičným ($M = 265,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Hodnoty molárního objemu v této řadě skel s růstem obsahu oxidu niobičného mírně klesají i navzdory tomu, že kovalentní poloměr atomu niobu (1,34 Å) je větší než atomu fosforu (1,06 Å). Tyto změny jsou připisovány strukturním a vazebním změnám ve strukturní

síti těchto skel, o čemž bude diskutováno později. V případě druhé kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$, která se vyznačuje konstantním obsahem Nb_2O_5 (20 mol.%), dochází s růstem obsahu BaO k růstu hodnot měrných hmotností. Příčinou je rovněž nahrazování lehčího oxidu fosforečného ($M = 141,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) těžším oxidem barnatým ($M = 153,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Molární objem v závislosti na obsahu BaO klesá ovšem daleko výrazněji než u první řady což lze vysvětlit tím, že sedm atomů P_2O_5 je nahrazováno jen dvěma atomy BaO. Tento výrazný pokles molárního objemu se pak nakonec obrátí i ve výrazném vzrůstu hodnot měrné hmotnosti skel této řady. Studium chemické odolnosti ukázalo, že rychlost rozpouštění skel obsahující Nb_2O_5 je v obou kompozičních řadách velmi malá. Úbytky hmotnosti skel po interakci vzorků skel s destilovanou vodou po dobu 24 hodin při pokojové teplotě a při teplotě 80°C jsou v řádech desetin mg, obdobně jako je tomu i u borofosfátových skel modifikovaných oxidem niobičným. Tyto hodnoty jsou v rámci chyby měření. Maximální rychlost rozpouštění při teplotě 80°C byla stanovena na hodnotu DR nižší než $4\text{-}5\cdot 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Důvodem pro takto nízkou rozpustnost těchto skel je přítomnost barya a niobu. Ortofosforečnan barnatý $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ je nerozpustný [57] a rovněž velmi nízká rozpustnost je připisována difosforečnanu barnatému $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [57].



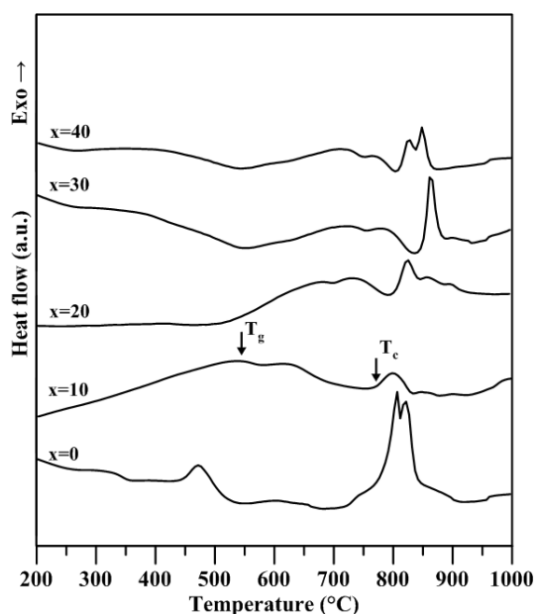
Obr. 72 Obrázky vzorků skel kompoziční řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$: (a) $40\text{BaO}-60\text{P}_2\text{O}_5$, (b) $40\text{BaO}-10\text{Nb}_2\text{O}_5-50\text{P}_2\text{O}_5$, (c) $40\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, (d) $40\text{BaO}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$, (e) $40\text{BaO}-40\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{P}_2\text{O}_5$ a kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$: (f) $20\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{P}_2\text{O}_5$, (g) $30\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-50\text{P}_2\text{O}_5$, (h) $40\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{P}_2\text{O}_5$, (i) $50\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-30\text{P}_2\text{O}_5$ a (j) $60\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{P}_2\text{O}_5$.

Rozpustnost kovů alkalických zemin obecně klesá od hořčíku k baryu. Rovněž vestavování Nb_2O_5 vede k větší propojenosti skelné sítě, což rovněž snižuje rychlost rozpouštění a zvyšuje chemickou odolnost, jako tomu bylo pozorováno u skel systému

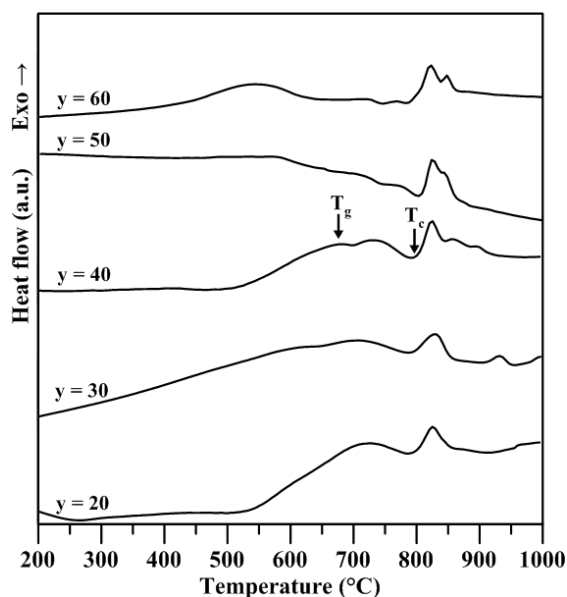
SrO-Nb₂O₅-P₂O₅ [53]. U všech připravených skel byl rovněž změřen index lomu. Jak je patrné z tabulky 8, hodnoty indexu lomu v kompoziční řadě A vzrůstají s rostoucím obsahem Nb₂O₅ výrazněji než v kompoziční řadě B s rostoucím obsahem BaO. Tudíž lze usuzovat, že hlavní roli u těchto skel na vzrůst indexu lomu bude hrát počet vazeb Nb-O, které podstatně přispívají k indexu lomu barnatých niobáto-fosfátových skel [58]. Rovněž rostoucí obsah těžkých atomů barya v kompoziční řadě B s vyšší elektronovou hustotou výrazně přispívá k nárůstu hodnot indexu lomu.

4.3.2. Termické vlastnosti skel

Termické vlastnosti skel byly studovány metodou DTA a dilatometrie u všech připravených vzorků skel ternárního systému BaO-Nb₂O₅-P₂O₅. DTA křivky kompoziční řady A: 40BaO-xNb₂O₅-(60-x)P₂O₅ jsou uvedeny na obr. 73 a kompoziční řady B: yBaO-20Nb₂O₅-(80-y)P₂O₅ na obr. 74. Jak je patrné z těchto termoanalytických křivek, většina skel krystalizuje v teplotním rozmezí 750-900°C, přičemž u některých skel tato krystalizace probíhá ve dvou následných krocích.



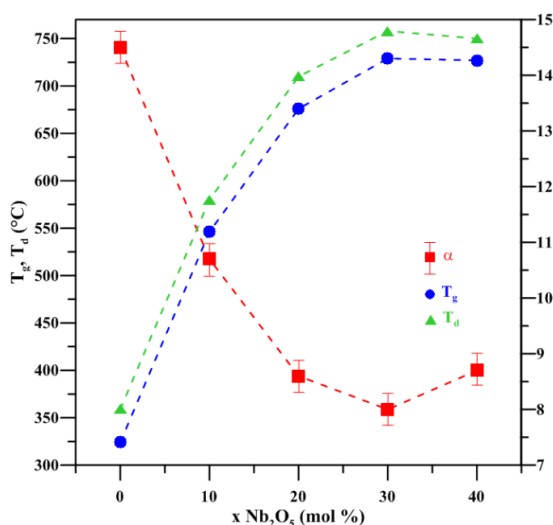
Obr. 73 DTA křivky skel kompoziční řady A: 40BaO-xNb₂O₅-(60-x)P₂O₅.



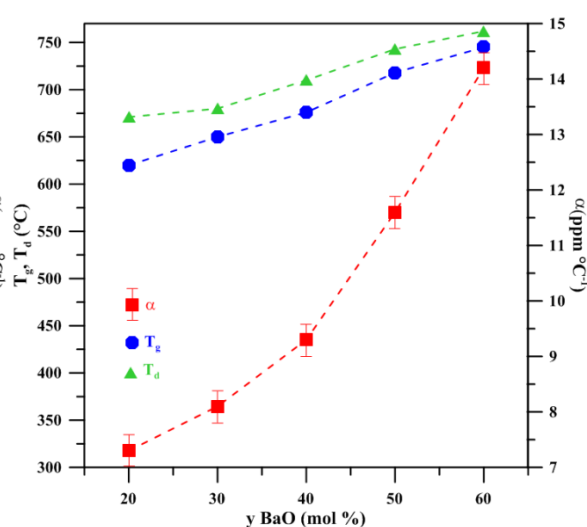
Obr. 74 DTA křivky skel kompoziční řady B: yBaO-20Nb₂O₅-(80-y)P₂O₅.

Pomocí dilatometrických měření byly získány hodnoty teploty skelné transformace, T_g, dilatometrické teploty měknutí, T_d, a koeficient teplotní roztažnosti skel, α, které jsou souhrnně uvedeny v tabulce 8 pro obě dvě kompoziční řady. Pro kompoziční řadu A je jejich závislost na obsahu Nb₂O₅ uvedena na obr. 75. Hlavní roli pro vzrůst T_g a T_d je vzrůstající propojenost strukturní sítě těchto skel a síla chemických vazeb se zvyšujícím se obsahem

Nb_2O_5 . Při přidávání Nb_2O_5 do studovaných skel totiž dochází ke vzniku vazeb Nb-O-P, které nahrazují vazby P-O-P. Dochází tedy k větší propojenosti strukturní sítě těchto skel, což má za následek vzrůst teploty T_g a T_d . Druhým důvodem je rovněž vznik silnějších vazeb Nb-O, které nahrazují slabší vazby P-O ($D_{298}^0(\text{Nb-O}) = 771.5 \pm 21.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, ($D_{298}^0(\text{P-O}) = 599 \pm 12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [54]) ve strukturní síti skel a přispívají k výraznému vzrůstu T_g . Tento vzrůst je strmý pro skla s $x = 0-20 \text{ mol.}\%$ Nb_2O_5 . Pro kompoziční oblast $x = 20-40 \text{ mol.}\%$ Nb_2O_5 tento narůst již není tak strmý, což může být připsáno skutečnosti, že maximální zesílení se vyskytuje právě u vzorků s $x = 20-30 \text{ mol.}\%$ Nb_2O_5 . Vznik klastrů tvořených oktaedry NbO_6 u skel s vysokým obsahem Nb_2O_5 pak tento narůst zmírní. V kompoziční řadě B (obr. 76) dochází s rostoucím obsahem BaO nejen k vzrůstu hodnot T_g a T_d , ale na rozdíl od kompoziční řady A, i hodnot α . Koeficient teplotní roztažnosti α v kompoziční řadě A klesá s rostoucím obsahem oxidu niobického. Obdobný jev, že při vzrůstu hodnot teploty skelné transformace dochází k poklesu koeficientu teplotní roztažnosti, byl pozorován i u řady jiných fosfátových či borofosfátových skel.



Obr. 75 Kompoziční závislost T_g , T_d a α na obsahu Nb_2O_5 v kompoziční řadě A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$. Chyba měření je menší než velikost symbolu.



Obr. 76 Kompoziční závislost T_g , T_d a α na obsahu Nb_2O_5 v kompoziční řadě B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$. Chyba měření je menší než velikost symbolu.

Naproti tomu v případě kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$ koeficient teplotní roztažnosti α roste s rostoucím obsahem oxidu barnatého, stejně tak jako teplota skelné transformace. Důvodem k tomu je jednak velikost kationtu Ba^{2+} a rovněž rostoucí koncentrace těchto kationtů ve struktuře skla. Podle Shelbyho [59] koeficient teplotní roztažnosti roste s růstem koncentrace nemůstkových kyslíků ve struktuře skla, přičemž oxid barnatý odevzdává atomy kyslíku do strukturní sítě skla, do které se vestavuje jako kation

Ba²⁺. Tím tedy dochází s růstem koncentrace BaO ve druhé řadě skel k pozorovanému nárůstu koeficientu teplotní roztažnosti.

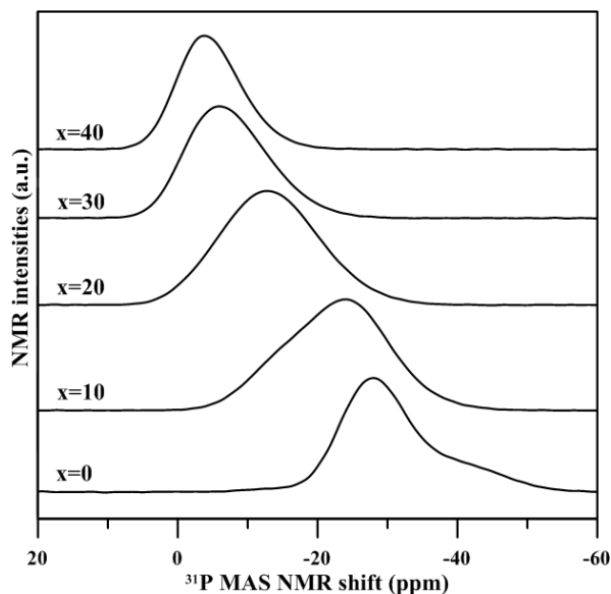
4.3.3. Struktura skel

4.3.3.1. Kompoziční řada A: 40BaO-xNb₂O₅-(60-x)P₂O₅

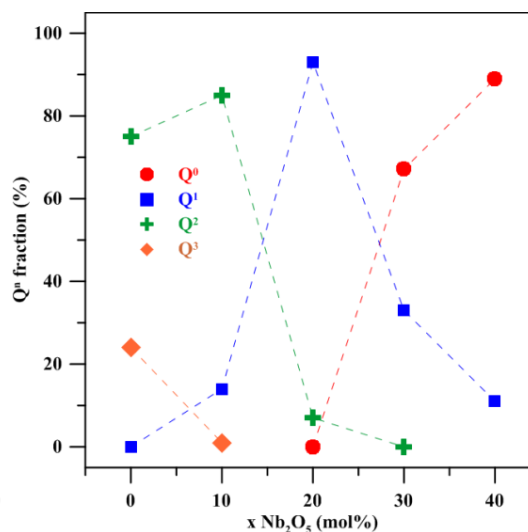
³¹P MAS NMR spektra skel kompoziční řady A jsou uvedena na obrázku 77. Spektrum výchozího skla ultrafosforečnanu barnatého 40BaO-60P₂O₅ se skládá ze dvou rezonancí, z nichž první při -28 ppm je připisována strukturním celkům Q², zatímco méně intenzivní při -40,6 ppm, která se jeví jako rameno hlavní rezonance, se nachází v oblasti charakteristické pro strukturní celky Q³ [3]. Jejich rozkladem (obr. 78) bylo zjištěna přítomnost 74% celků Q² a 26% celků Q³ v tomto skle, což je v souladu s literaturou [15]. S rostoucím množstvím Nb₂O₅ lze pozorovat posun maxima rezonance do oblastí méně záporných hodnot chemického posunu, až k -3,7 ppm pro sklo s x = 40 mol.% Nb₂O₅, což je oblast charakteristická pro strukturní celky Q⁰ [15]. Tyto změny v ³¹P MAS NMR spektrech lze interpretovat jak přeměnu fosfátových strukturních celků ve směru Q³→Q²→Q¹→Q⁰. Při bližším pohledu lze pozorovat malé změny v pozici maxima rezonance pro skla s x = 30 a x = 40 mol.% Nb₂O₅. V této kompoziční oblasti vznikají niobátové klastry tvořené oktaedry NbO₆ a proto se blízké okolí kolem tetraedrů PO₄ příliš nemění. Vestavování Nb₂O₅ do strukturní sítě fosfátových skel je spojováno se vznikem vazeb Nb-O-P. Vznik těchto vazeb v niobáto-fosfátových sklech byl rovněž potvrzeno pomocí ¹⁷O MAS NMR uvedených v práci [26,27] z přítomnosti rezonance 150 ppm. Flambard aj. v práci [26] popsali vznik těchto vazeb reakcí:



Rozkladem těchto spekter byly získány hodnoty relativního zastoupení jednotlivých fosfátových strukturních celků. Výsledky těchto rozkladů jsou pak souhrnně uvedeny v tabulce 9 a grafické znázornění pro kompoziční řadu A: 40BaO-xNb₂O₅-(60-x)P₂O₅ je uvedeno na obr. 78. Menší změny lze pozorovat na začátku a na konci kompoziční řady, zatímco výrazně změny v počtu Qⁿ celků jsou pozorovány pro skla s x = 10-30 mol.% Nb₂O₅. Pro skla s 10-20 mol.% Nb₂O₅ lze pozorovat výrazný pokles zastoupení celků Q², což je zapříčiněno nahrazováním vazeb P-O-P vazbami Nb-O-P. Pro skla s obsahem Nb₂O₅ vyšším jak 20 mol.% je pak znatelná další fragmentace fosfátové strukturní sítě vedoucí ke štěpení můstků P-O-P v celcích Q² a dominantnímu zastoupení celků Q⁰.



Obr. 77 ^{31}P MAS NMR křivky skel řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.



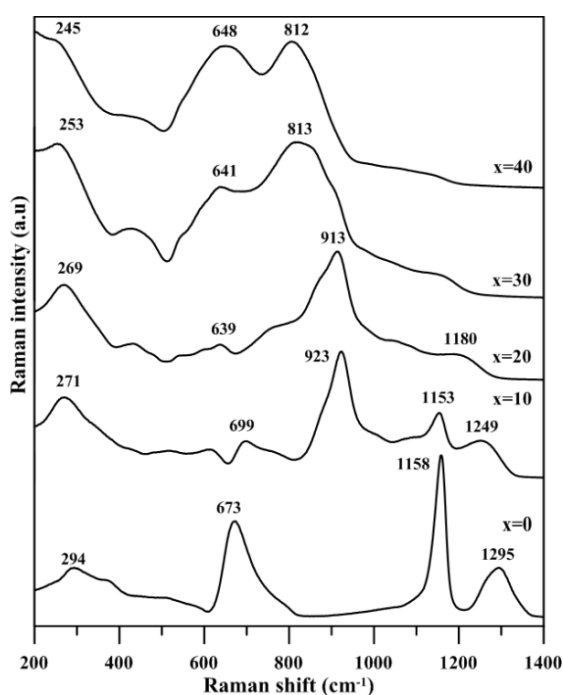
Obr. 78 Kompoziční závislost relativního množství fosfátových strukturních celků řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

Tabulka 9. Chemické posuvy a relativní zastoupení fosfátových strukturních celků ve sklech systému $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$.

Řada	BaO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Q ³		Q ²		Q ¹		Q ⁰	
	mol. %			δ(ppm) ±0,2	% ±2	δ(ppm) ±0,2	% ±2	δ(ppm) ±0,2	% ±2	δ(ppm) ±0,2	% ±2
A	40	-	60	-40,0	24	-27,7	76	-	-	-	-
	40	10	50	-39,0	1	-24,0	85	-13,0	14	-	-
	40	20	40	-	-	-23,0	7	-12,6	93	-	-
	40	30	30	-	-	-	-	-12,0	33	-5,2	67
	40	40	20	-	-	-	-	-11,8	11	-3,8	89
B	20	20	60	-	-	-29,0	100	-	-	-	-
	30	20	50	-	-	-23,7	98	-12,9	2	-	-
	40	20	40	-	-	-23,0	7	-12,6	93	-	-
	50	20	30	-	-	-	-	-11,0	22	-3,1	78
	60	20	20	-	-	-	-	-	-	-0,7	100

Na obr. 79 jsou uvedena Ramanova spektra skel řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$. Spektrum výchozího skla $40\text{BaO}-60\text{P}_2\text{O}_5$ vykazuje jeden dominantní pás 1158 cm^{-1} , který je přiřazován symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku ve fosfátových strukturních celcích PO_4 [3] a dále pás 673 cm^{-1} přiřazovaný vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P propojující tetraedry PO_4 mezi strukturními celky typu Q^2 [3]. Středně intenzivní pás 1295 cm^{-1} je přiřazovaný vibracím vazeb P=O ve fosfátových celcích typu Q^3 [3]. Nový intenzivní pás 923 cm^{-1} se objevuje na Ramanově spektru skla s $x = 10\text{ mol. \% Nb}_2\text{O}_5$. Poloha tohoto pásu se ve spektrech studované řady jednak posouvá směrem k nižším hodnotám vlnočtů a jednak jeho intenzita klesá s dalším růstem obsahu

Nb_2O_5 . Tento pás je připisován vibračním vazeb Nb-O v izolovaných oktaedrech NbO_6 [23]. I zde se uplatňuje efektivnější Ramanův rozptyl na těchto oktaedrech v porovnání s rozptylem na fosfátových tetraedrech a proto postupně s růstem obsahu Nb_2O_5 ve studovaných sklech dochází v rozmezí koncentrací 0-20 mol.% Nb_2O_5 prakticky k vymizení vibračních pásů charakteristických pro fosfátové strukturní celky. Při dalším růstu obsahu Nb_2O_5 ve sklech se na spektrech objevují další výrazné pásy. Jednak je to široký pás s maximy 812-813 cm^{-1} , který je připisován vibračním Nb-O v řetězcích Nb-O-Nb [23] a jednak široký pás s maximy 641-648 cm^{-1} , který je připisován vibračním Nb-O-Nb v trojdimenzionální síti s podílem klastrů vytvořených oktaedry NbO_6 [23].

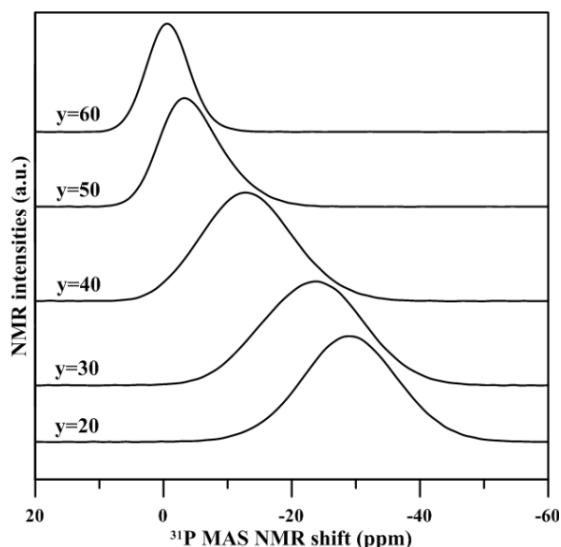


Obr. 79 Ramanova spektra skel kompoziční řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

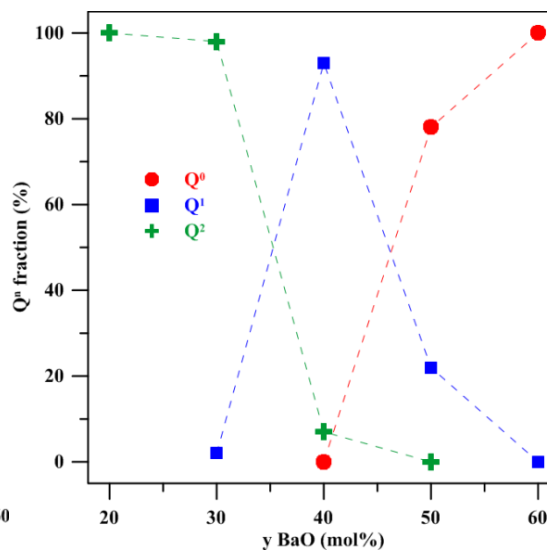
4.3.3.2. Kompoziční řada B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$

^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedena na obrázku 80. Jak je patrné z tohoto obrázku, s rostoucím poměrem $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ se maximum rezonance posouvá do oblasti kladnějších hodnot chemického posunu, jelikož s rostoucím obsahem BaO dochází ke zkracování fosfátového řetězce štěpením vazeb P-O-P. Změny v relativním zastoupení jednotlivých fosfátových celků pro tuto kompoziční řadu jsou zobrazeny na obr. 81. Menší posun je pozorován pro skla s $y = 20$ a $y = 30$ mol.% BaO, což může být připisováno menším rozdílem chemického posunu strukturních jednotek Q^2 a Q^3 v porovnání s celky Q^0 a Q^1 . Výrazný posun je však pozorován pro skla v rozmezí $y = 30-50$ mol.% BaO. Mezi vzorky s $y = 40$ a $y = 50$ mol.% BaO je tento posun opět

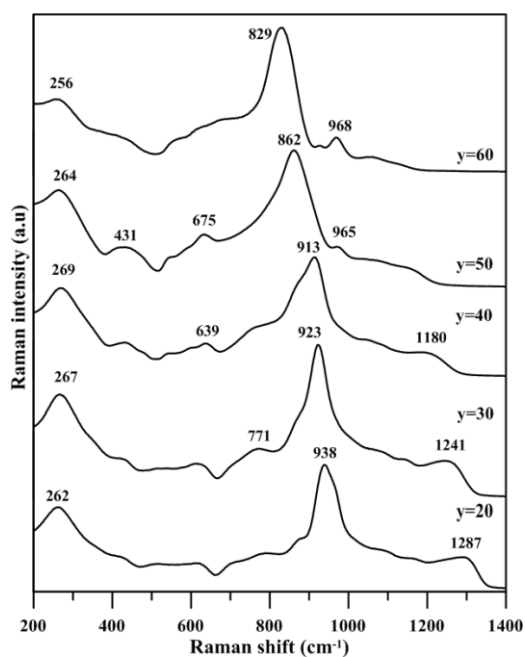
nevýrazný, což lze přiřadit vzniku řetězců vazeb Nb-O-Nb-O-Nb mezi oktaedry NbO₆, na který ukazuje vývoj Ramanových spekter (obr. 82).



Obr. 80 ³¹P MAS NMR křivky skel řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 81 Kompoziční závislost relativního množství fosfátových strukturních celků řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 82 Ramanova spektra skel kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

Na obrázku 82 jsou uvedena Ramanova spektra skel kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$. Vzhledem k tomu, že již 20 mol.% Nb₂O₅ potlačuje vibrační pásy fosfátových strukturních celků, nelze opět pozorovat jejich vývoj z Ramanových spekter. Pozorovat lze jen změny ve vibračních pásách připisovaných již výše niobátovým strukturním celkům. Maximum pásu 983 cm⁻¹ skla s $y = 20$ mol.% BaO se posouvá směrem k nižším

hodnotám vlnočtů s rostoucím obsahem BaO. Intenzita pásu 923 cm^{-1} , připisovaného izolovaným oktaedřům NbO_6 [23], klesá, zatímco intenzita pásu 829 cm^{-1} připisovaného vibračním vazeb Nb-O v řetězcích Nb-O-Nb roste. Ve shodě s interpretací Ramanových spekter předchozí kompoziční řady A lze konstatovat, že vibrační pás izolovaných oktaedřů NbO_6 je s rostoucím obsahem BaO nahrazován pásem připisovaným vibračním oktaedřům NbO_6 propojených navzájem do řetězců. Tento proces propojování oktaedřů do řetězců lze připsat tomu, že při konstantním obsahu 20 mol.% Nb_2O_5 ubývá atomů kyslíku při náhradě P_2O_5 za BaO, což vede ke sdílení atomů kyslíku mezi oktaedry NbO_6 .

4.3.4. Krystalizace skel

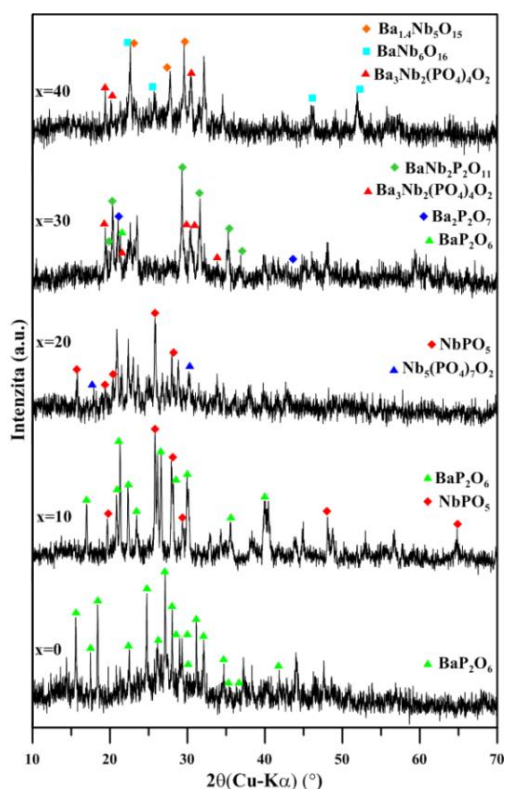
Krystalizace skel ternárního systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ byla studována v obou kompozičních řadách. Práškové vzorky připravených skel byly temperovány po dobu 18 hodin při teplotách uvedených v tabulce 10 spolu s produkty krystalizace identifikovanými rentgenovou difrakční analýzou za pomoci databáze [43].

Tab. 10 Teploty temperace práškových vzorků skel a produkty krystalizace identifikované pomocí rentgenové difrakční analýzy skel řady $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$.

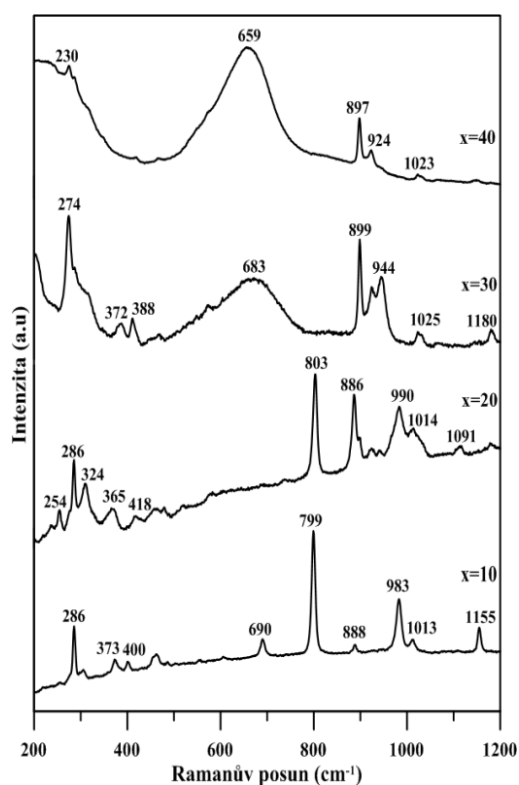
Řada	BaO	Nb_2O_5	P_2O_5	T_a	Produkty krystalizace
	mol.%			°C	
A	40	-	60	480	BaP_2O_6
	40	10	50	700	NbPO_5 , BaP_2O_6
	40	20	40	800	NbPO_5 , $\text{Nb}_5(\text{PO}_4)_7\text{O}_2$
	40	30	30	850	$\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, BaNb_2O_6 , BaP_2O_7 , $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$
	40	40	20	850	$\text{Ba}_{1,4}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{BaNb}_6\text{O}_{16}$, $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$
B	20	20	60	800	$\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$
	30	20	50	820	NbPO_5 , BaP_2O_6
	40	20	40	800	NbPO_5 , $\text{Nb}_5(\text{PO}_4)_7\text{O}_2$
	50	20	30	820	$\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$, BaNb_2O_6
	60	20	20	880	BaNb_2O_6 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

Obdržené difraktogramy pro kompoziční řady A a C jsou pak uvedeny na obrázku 83 a 85. Ramanova spektra zakrystalovaných vzorků skel jsou uvedena na obr. 84 a 86. Ramanovo spektrum vzorku $40\text{BaO-60P}_2\text{O}_5$ se nepodařilo získat vzhledem k jeho intenzivní fluorescenci. Rentgenová difrakční analýza ukázala, že u produktů krystalizace kompoziční řady A: $40\text{BaO-xNb}_2\text{O}_5\text{-(60-x)P}_2\text{O}_5$ vzorků s nízkým obsahem oxidu niobičného (10-20 mol.%) lze v produktech krystalizace identifikovat zejména metafosforečnan barnatý BaP_2O_6 a fosforečnan niobičný NbPO_5 . Toto zjištění potvrzují i získaná Ramanova spektra

vzorků s $x = 10$ a 20 mol.% (obr. 85), na kterých se vyskytují slabé vibrační pásy BaP_2O_6 (1155 a 690 cm^{-1}), dominantní jsou však v Ramanových spektrech zejména vibrační pásy sloučeniny NbPO_5 (286 , 800 a 983 cm^{-1}), jejichž poloha jeví dobrou shodu s literaturou [60]. U vzorků s 30 a 40 mol.% Nb_2O_5 se na difraktogramech objevují i difrakční čáry dvou sloučenin patřících do tohoto ternárního systému a těmi jsou $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ a $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$. U těchto vzorků bylo ovšem rtg. difrakční analýzou identifikováno několik dalších sloučenin (obr. 84 a tab. 10). Ramanova spektroskopie temperovaných vzorků o tomto složení ukazuje, že ve vzorku je přítomno značné množství skelné fáze, což se projevuje přítomností širokého vibračního pásu v oblasti 500 - 800 cm^{-1} s maximem při 659 - 683 cm^{-1} . Podle jeho polohy lze usuzovat na to, že se jedná o skelnou fázi obsahující klastry trojdimenzionálně propojených oktaedrů NbO_6 . Vibrační pásy 274 a 899 cm^{-1} lze přiřadit sloučenině $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$.



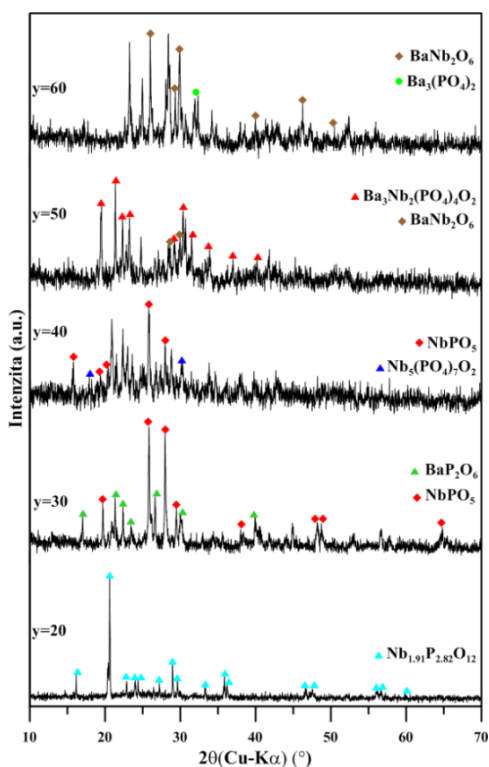
Obr. 83 Rentgenový difraktogram krystalických fází vzorků skel kompoziční řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.



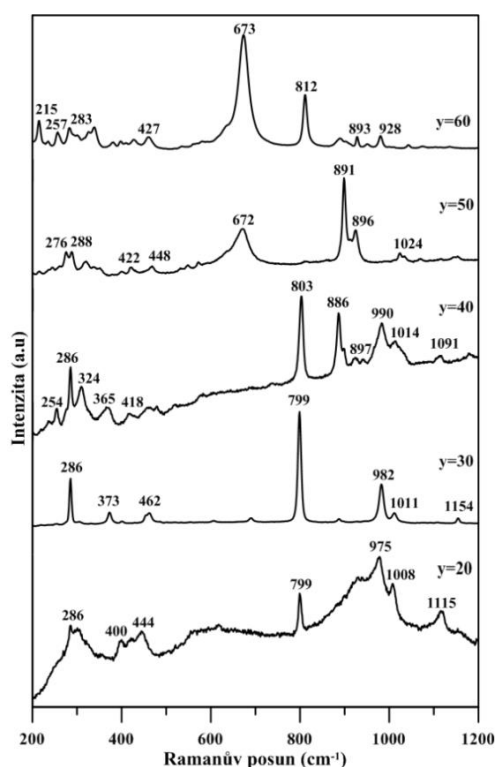
Obr. 84 Ramanova spektra zakrystalovaných vzorků skel kompoziční řady A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

Výsledky rentgenové difrakční analýzy druhé řady skel B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedeny na obr. 85 a rovněž v tab. 10. U této řady se nepodařilo kompletně zakrystalizovat první vzorek skla s $y = 20$, o čemž svědčí jeho Ramanova spektra (obr. 86). U vzorků s $y = 10$ a 20 mol.% BaO jak v Ramanových spektrech, tak na difraktogramech dominuje sloučenina NbPO_5 (vibrační pásy 286 , 800 , 982 cm^{-1} , obr. 86). U vzorků s $y = 50$,

60 mol.% byla na rtg. difraktogramech zakrytalovaných skel identifikována přítomnost sloučenin $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a BaNb_2O_6 . Sloučenina $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ má dominantní vibrační pás 898 cm^{-1} a sloučenině BaNb_2O_6 odpovídá pás 672 cm^{-1} . Naproti tomu u vzorku s $y = 60\text{ mol.}\%$ je dominantním produktem v zakrytalovaném vzorku niobičnan barnatý BaNb_2O_6 (vibrační pás 673 cm^{-1}).



Obr. 85 Rentgenový difraktogram krystalických fází vzorků skel kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

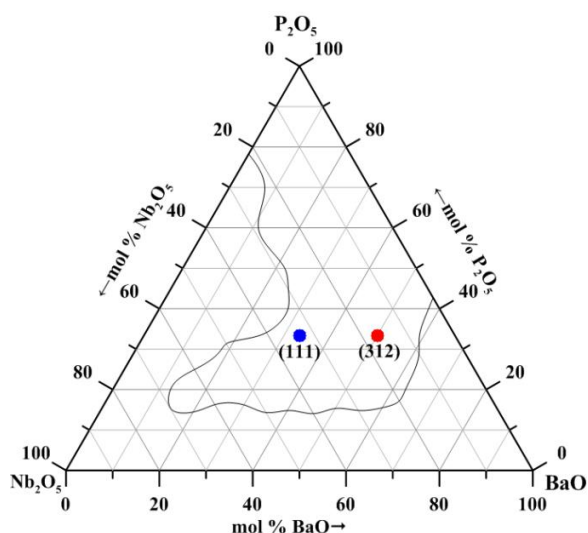


Obr. 86 Ramanova spektra zakrytalovaných vzorků skel kompoziční řady B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

4.3.5. Studium transformace sklo-krystal

Jak již bylo řečeno, v oblasti sklotvornosti systému $\text{BaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ byly nalezeny dvě krystalické fáze, jejichž složení je ukázáno v ternárním diagramu na obr. 87. První z nich je $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ (obsahující 33,3 mol.% Nb_2O_5) a druhá $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ (obsahující 16,6 mol.% Nb_2O_5). Struktura první z nich byla studována Murashovou aj. [61] a druhou z nich studoval Wang aj. [62]. Sloučenina $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ je charakterizována trigonální symetrií s prostorovou grupou symetrie $\bar{R}3c$, zatímco sloučenina $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ je charakterizována triklinickou symetrií a prostorovou grupou $P\bar{1}$. Pro studium transformace sklo-krystal byla připravena dvě skla o složení $3\text{BaO}.\text{Nb}_2\text{O}_5.2\text{P}_2\text{O}_5$ a $\text{BaO}.\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{P}_2\text{O}_5$, které svým složením odpovídají korespondujícím krystalickým sloučeninám. Pro přehlednost a zjednodušení je složení těchto skel označováno jako (312) a (111). Pro přípravu polykrystalických vzorků byly práškové vzorky skel temperovány po dobu 20 hodin v platinovém kelímku při teplotách

odpovídajících konci krystalizačního píku, zjištěnému z křivky DTA. V tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty měrné hmotnosti, ρ , a molárního objemu, V_M , jak u skelných, tak krystalických fází. Měrná hmotnost odpovídajících polykrystalických sloučenin je vyšší o 0,24 – 0,25 g.cm⁻³ než u odpovídajících skel (tabulka 11). Molární objem skel je vyšší než molární objem odpovídajících polykrystalických sloučenin, což je v souladu diagramem závislosti objemu na teplotě pro sklotvorné taveniny [2].



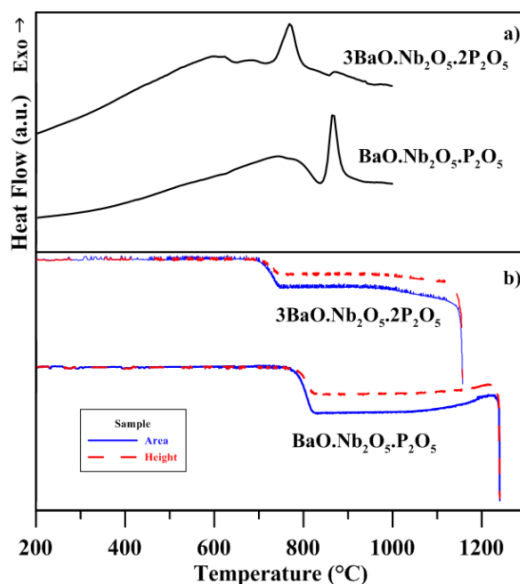
Obr. 87 Složení studovaných vzorků skel $3\text{BaO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (312) a $\text{BaO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (111) a odpovídajících polykrystalických sloučenin $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$.

Tab. 11 Složení, měrná hmotnost, ρ , a molární objem, V_M , skel (312) a (111) a odpovídajících polykrystalických sloučenin.

Vzorek	BaO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_m \pm 0,5$
	mol. %			g.cm ⁻³	cm ³ .mol ⁻¹
(312) sklo	50,00	16,66	33,33	4,20	40,0
$\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$	50,00	16,66	33,33	4,44	37,9
(111) sklo	33,33	33,33	33,33	4,11	45,4
$\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$	33,33	33,33	33,33	4,36	42,9

Termické vlastnosti obou skel byly studovány metodou DTA, dilatometrie a žárové mikroskopie. DTA křivky jsou uvedeny na obr. 88a a data obdržena pomocí dilatometrického měření jsou uvedeny v tabulce 12. V minulých kapitolách, kde bylo pojednááno o barnatých niobáto-fosfátových a borofosfátových sklech, teplota skelné transformace vzrůstala s rostoucím množstvím Nb₂O₅. Obdobné chování lze pozorovat i u těchto dvou sklech, tudíž sklo (312) s 16,66 mol.% Nb₂O₅ vykazuje nižší hodnotu teploty skelné transformace (684°C) než sklo (111) (737°C) s 33,33 mol.% Nb₂O₅. Teploty krystalizace odečtené z DTA křivek

vykazují obdobný trend. Sklo (312) má nižší teplotu krystalizace ($T_c \sim 739^\circ\text{C}$) než sklo (111) ($T_c \sim 849^\circ\text{C}$). Koeficient teplotní roztažnosti (tabulka 12) je vyšší pro sklo (312) ($11,9 \text{ ppm}\cdot\text{C}^{-1}$) než pro sklo (111) ($7,9 \text{ ppm}\cdot\text{C}^{-1}$). Křivky získané pomocí žárové mikroskopie jsou uvedeny na obr. 88b. Z těchto křivek byla zjištěna i teplota tání sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ 1164°C . Teplota tání sloučeniny $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ byla stanovena na 1220°C , což je v souladu s prací Murashové aj. [61].

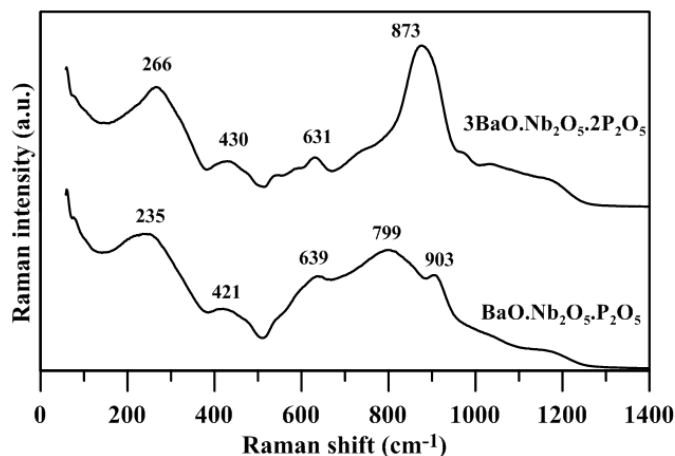


Obr. 88 a) DTA křivky skel $3\text{BaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (312) a $\text{BaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (111) a b) ŽM křivky skel $3\text{BaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (312) a $\text{BaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (111).

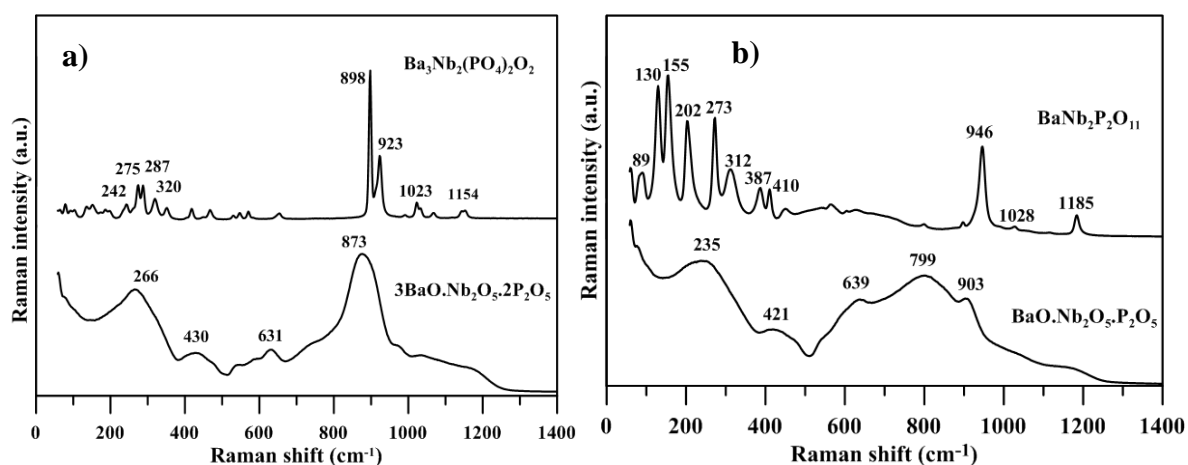
Tab. 12 Teplota skelného přechodu, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d , koeficient teplotní roztažnosti, α a rychlost rozpouštění, DR, skel (312) a (111).

Vzorek	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$	$\alpha \pm 0,3$ (150-250°C)	DR 10^6 $\pm 0,2$
	°C		ppm °C ⁻¹	g cm ⁻² min ⁻¹
(312) sklo	685	719	11,9	0,15
(111) sklo	745	770	7,9	0,12

Ramanova spektra skel (312) a (111) jsou uvedena na obrázku 89. Vzhledem k rozdílnému obsahu Nb_2O_5 ve sklech se tato spektra od sebe výrazně liší. Na spektru skla (312) obsahující 16,6 mol.% Nb_2O_5 je výrazný vibrační pás 873 cm^{-1} , který svědčí o přítomnosti izolovaných oktaedrů NbO_6 ve strukturní síti tohoto skla. Na spektru skla $\text{BaO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (111) obsahující 33,3 mol.% Nb_2O_5 je však vidět už jen slabý pás 903 cm^{-1} , který svědčí o menším počtu izolovaných oktaedrů NbO_6 . Intenzivní pás 799 cm^{-1} pak svědčí o dominanci řetězců Nb-O-Nb-O-Nb ve strukturní síti tohoto skla. Středně intenzivní pás 639 cm^{-1} svědčí o přítomnosti menšího počtu klastrů trojdimenzionálně propojených oktaedrů NbO_6 [23].



Obr. 89 Ramanova spektra skel $3\text{BaO.Nb}_2\text{O}_5.2\text{P}_2\text{O}_5$ (312) a $\text{BaO.Nb}_2\text{O}_5.\text{P}_2\text{O}_5$ (111).



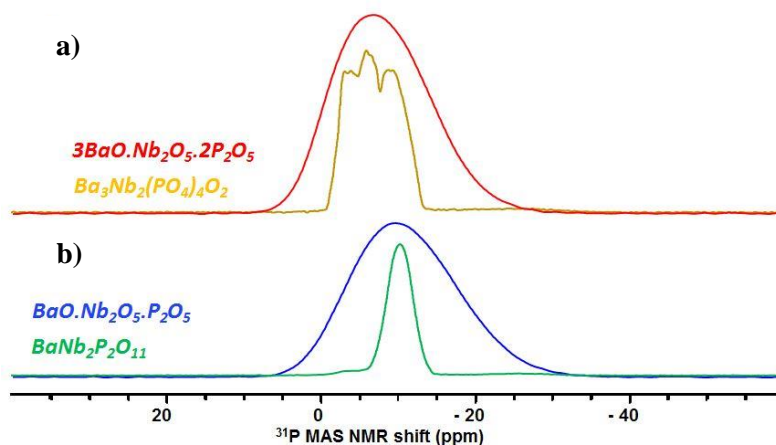
Obr. 90 a) Ramanova spektra skla $3\text{BaO.Nb}_2\text{O}_5.2\text{P}_2\text{O}_5$ (312) a sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$,
b) Ramanova spektra skla $\text{BaO.Nb}_2\text{O}_5.\text{P}_2\text{O}_5$ (111) a sloučeniny $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$.

Pro přípravu polykrystalických vzorků byly práškové vzorky skel temperovány po dobu 20 hodin při teplotách nad krystalizačním píkem zjištěným pomocí diferenční termické analýzy (obr. 88a). Pro krystalizaci skla (312) byla zvolena teplota 800°C a pro sklo (111) teplota 950°C . Rentgenová difrakční analýza potvrdila přítomnost krystalických sloučenin $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, protože obdržené difraktogramy se shodovaly s difrakčními liniemi v databázi PDF [43]. Přítomnost žádné další krystalické fáze nebyla prokázána, tudíž lze konstatovat, že sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ svým složením odpovídají složení odpovídajících skel (312) a (111).

Ramanova spektra obou polykrystalických sloučenin byla rovněž změřena a na obr. 90a a 90b jsou porovnávána se spektry odpovídajících skel. Zajímavou podobnost vykazují Ramanova spektra sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ s dominantní dvojicí vibračních pásů 898 a 923 cm^{-1} se spektrem skla (312) s dominantním pásem 873 cm^{-1} (obr. 90a). Rozštěpení dominantního pásu v krystalické fázi je pravděpodobně způsobeno určitou distorzi oktaedrů NbO_6 v krystalové struktuře sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ [62]. V této sloučenině je

niob oktaedricky koordinován atomy kyslíku s různou délkou vazeb Nb-O v rozmezí 1,73 – 2,22 Å [62]. Odlišná situace nastává v Ramanových spektrech sloučeniny $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ s odpovídajícím sklem (111). Ve spektru skla se v oblasti 500-1000 cm^{-1} nacházejí tři navzájem se překrývající vibrační pásy, zatímco ve spektru polykrystalické sloučeniny se nachází pouze jeden dominantní vibrační pás 946 cm^{-1} . Další intenzivní vibrační pásy se jsou na spektru v oblasti charakteristické pro mřížkové vibrace 100-400 cm^{-1} . Jak je patrné ze spekter na obr. 90b, v tomto případě je znatelný rozdíl ve struktuře skla a polykrystalické sloučeniny, ve které se střídají vrstvy propojených oktaedrů NbO_6 a tetraedrů PO_4 .

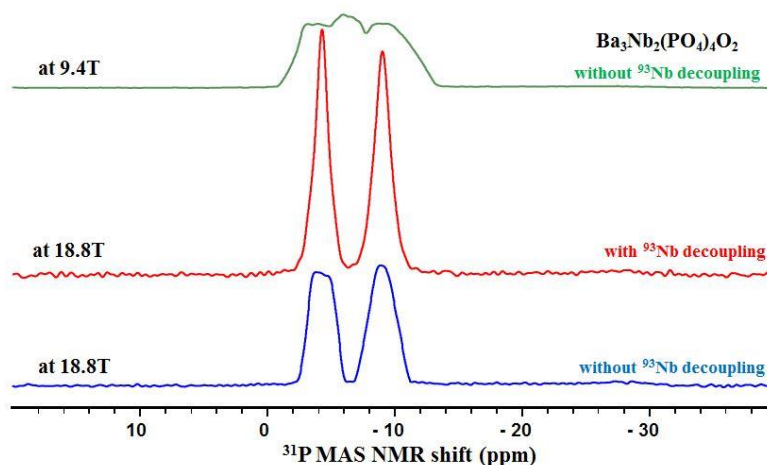
^{31}P MAS NMR spektra skel (312) a (111) jsou uvedena na obr. 91. Obě spektra jsou charakterizována širokou rezonancí, jejíž maximum se pro sklo (312) nachází při -9,5 ppm, zatímco pro sklo (111) při -6,5 ppm. Tento rozdíl není značný, nicméně poukazuje na určité změny v lokálním uspořádání kolem PO_4 tetraedrů v těchto sklech.



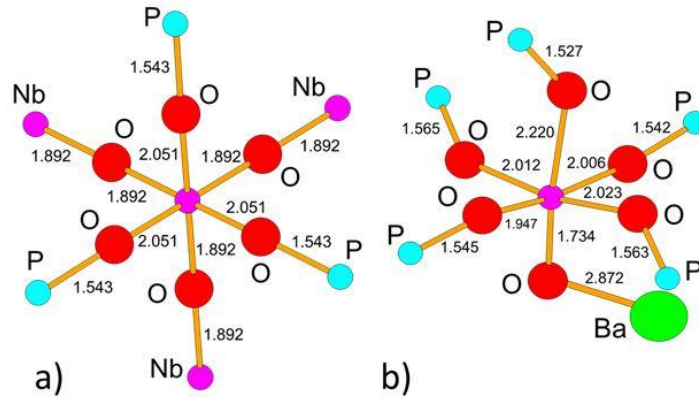
Obr. 91 a) ^{31}P MAS NMR spektra skla (312) a odpovídající polykrystalické sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a b) skla (111) a odpovídající polykrystalické sloučeniny $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$.

^{31}P MAS NMR spektra byla změřena i pro polykrystalické sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ a porovnání se spektry odpovídajících skel je uvedena na obr. 91. Na obr. 91a lze pozorovat jednu širokou rezonanci pro sklo (312) a pro sloučeninu $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ pak užší, nicméně rozštěpenou rezonanci. Širší rezonance pro sklo je očekávána, jelikož distribuce délek vazeb a úhlů vede k větší distribuci chemických posunů ^{31}P . Co se týče ^{31}P MAS NMR spektra sloučeniny $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$, lze vidět jeho komplexní tvar, nicméně struktura této sloučeniny ve formě monokrystalu v práci [62] obsahuje pouze dvě koordinace fosforu, tudíž spektrum na obr. 91a nemá dobré rozlišení. Proto byla spektra ^{31}P MAS NMR změřena na spektrometru s vysokým magnetickým polem (18,8 T), ačkoliv pro jádra izotopu ^{31}P , vzhledem ke zvýšení anizotropie chemického posunu a relaxačních časů, není účinná. Z obr. 92 je však patrné, že rozlišení je výrazně vyšší při použitím vnějším

magnetickém poli 18,8 T, na místo 9,4 T. Důvodem pro to je snížení interakce mezi jádry ^{31}P a ^{93}Nb , což má za následek snížení kvadrupólové interakce jader ^{93}Nb při vyšším magnetickém poli. Dalším faktorem zlepšujícím rozlišení ^{31}P spektra, jak je možné vidět na obr. 92, použitím pulzu snižujícím interakci na kanál použitý pro ^{93}Nb , což umožňuje potlačit magnetickou interakci mezi jádry ^{93}Nb a ^{31}P . Za povšimnutí stojí i fakt, že intenzity dvou rezonancí nejsou stejné, pravděpodobně proto, že účinnost snížení interakce mezi jádry nebyla stejná pro obě dvě koordinace fosforu. Na obr. 91b lze vidět širokou rezonanci skla (111) a jednu úzkou rezonanci pro polykrystalickou sloučeninu $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, což je v souladu s daty uváděnými v práci [61]. Porovnání spekter této sloučeniny a jí odpovídajícího skla (111) ukazuje na to, že lokální uspořádání atomů fosforu je ve skle a odpovídajícím krystalu velmi podobné. Stojí za poznámku uvést, že uspořádání na krátkou vzdálenost v krystalu se odráží ve skelné síti, jelikož hodnoty chemického posunu rezonancí ve sklech (312) a (111) a korespondujících polykrystalických sloučeninách jsou téměř identické. Na obr. 93 lze vidět porovnání uspořádání na krátkou vzdálenost v okolí atomů Nb pro obě krystalické sloučeniny. Větší symetrie je charakteristická pro sloučeniny $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$, jak je znázorněno na obr. 93a. Z tohoto obrázku je patrné, že jsou oktaedry NbO_6 skutečně propojeny třemi atomy fosforu a třemi atomy niobu s velmi pravidelnými vzdálenostmi mezi vazbami.



Obr. 92 ^{31}P MAS NMR spektra polykrystalických sloučenin $\text{Ba}_3\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ a $\text{BaNb}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ změřená v magnetickém poli 9,4 T a 18,8 T s a bez odstínění jader ^{93}Nb .

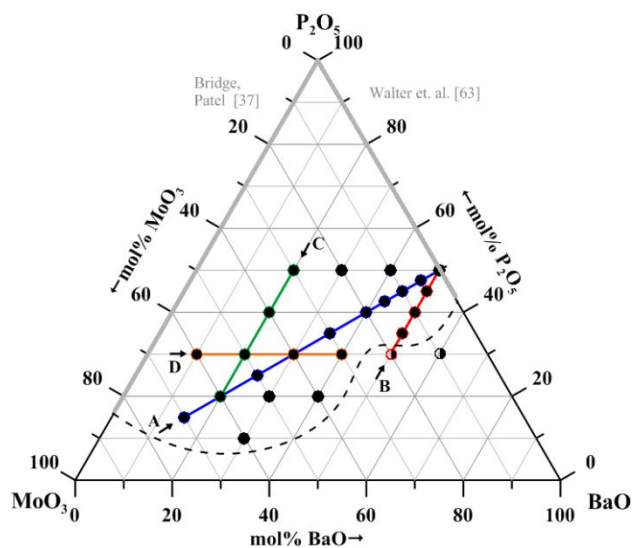


Obr. 93 Uspořádání na krátkou vzdálenost v okolí atomů Nb: a) ve sloučenině $BaNb_2P_2O_{11}$ a b) $Ba_3Nb_2(PO_4)_4O_2$ na základě dat v práci Wanga aj. [62] (sloučenina $Ba_3Nb_2(PO_4)_4O_2$) a dat v práci Murashové aj. [61] (sloučenina $BaNb_2P_2O_{11}$).

4.4. Fosfátová skla systému BaO-MoO₃-P₂O₅

4.4.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

V ternárním systému skel BaO-MoO₃-P₂O₅ bylo připraveno a studováno celkem 24 vzorků skel ve čtyřech kompozičních řadách: A: (50-x/2)BaO-xMoO₃-(50-x/2)P₂O₅, B: 50BaO-yMoO₃-(50-y)P₂O₅, C: 20BaO-zMoO₃-(80-z)P₂O₅ a D: (70-u)BaO-uMoO₃-30P₂O₅. Složení skel je uvedeno v ternárním diagramu na obr. 94. Z tohoto ternárního diagramu je patrné, že oxid molybdenový je schopen tvořit fosfátová skla barnatá v širokém rozsahu koncentrací. Zjištěné hodnoty měrné hmotnosti, ρ , molárního objemu, V_m , teploty skelného přechodu, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d , koeficientu teplotní roztažnosti, α , rychlosti rozpouštění, DR, a poměrů Mo^{5+}/Mo^{tot} těchto skel jsou uvedeny v tab. 13.



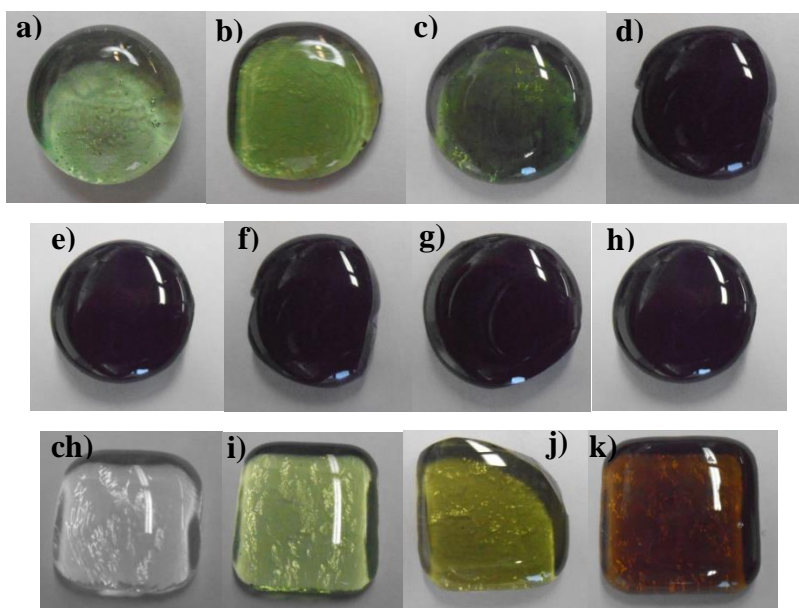
Obr. 94 Skla připravená v ternárním systému BaO-MoO₃-P₂O₅.

Oblast sklotvornosti v ternárním systému BaO-MoO₃-P₂O₅ byla určena pro skla připravená volným chladnutím taveniny na vzduchu, tak jak je popsáno v experimentální části v sekci 3.2. Lze samozřejmě předpokládat, že při použití např. metody rychlého chlazení taveniny (např. mezi dvěma měděnými bloky, nebo mezi rychle rotujícími válci), by oblast sklotvornosti byla ještě větší. Oblast sklotvornosti byla rovněž stanovena jen u skel s obsahem P₂O₅ menším nebo rovným 50 mol.%, vzhledem k tomu, že skla s vyšším obsahem P₂O₅ jsou hygroskopická. Nicméně problematická se ukázala být i skla obsahující 50 mol.% P₂O₅, jejichž taveniny vykazují poměrně vysokou smáčivost platiny, a u kterých bylo téměř nemožné získat vyšší výtěžky při přípravě skel. Znázorněná oblast sklotvornosti na obr. 94 je na obou krajích vymezena na základě literárních údajů. Na straně binárního systému MoO₃-P₂O₅ oblast sklotvornosti zabírá koncentrační rozmezí v široké oblasti 0-83 mol.% P₂O₅, podle údajů uváděných v práci [37]. Naproti tomu v binárním systému BaO-P₂O₅ Walter aj. [63] připravili skla v rozmezí 0-56,5 mol.% P₂O₅. Menší oblast sklotvornosti v oblasti s vysokým obsahem BaO se projevila při přípravě skel v kompoziční řadě B: 50BaO-yMoO₃-(50-y)P₂O₅, kde se podařilo připravit skla jen v rozmezí 0-15 mol.% P₂O₅, zatímco v ternárním systému ZnO-MoO₃-P₂O₅ byla připravena skla v řadě s 50 mol.% ZnO v rozmezí 0-20 mol.% ZnO [64] a v ternárním systému PbO-MoO₃-P₂O₅ byla dokonce připravena skla v řadě s 50 mol.% PbO v rozmezí 0-30 mol.% PbO [65].

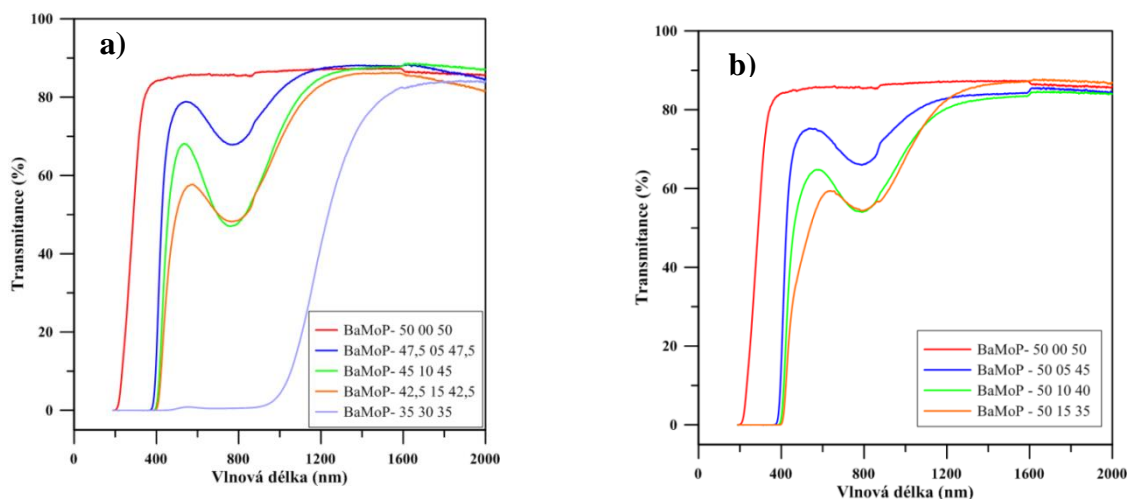
Tab. 13 Složení, měrná hmotnost, ρ , molární objem, V_M , rychlost rozpouštění, DR, relativní množství iontů Mo⁵⁺, Mo⁵⁺/Mo^{tot}, skel v systému BaO-MoO₃-P₂O₅.

Řada	BaO	MoO ₃	P ₂ O ₅	$\rho \pm 0,02$	$V_m \pm 0,5$	DR $\pm 0,2$	Mo ⁵⁺ /Mo ^{tot}
	mol.%			g.cm ⁻³	cm ³ .mol ⁻¹	g.cm ⁻² .min ⁻¹	%
A	50	0	50	3,63	40,7	1,8 10 ⁻⁷	-
	47,5	05	47,5	3,64	40,5	1,7 10 ⁻⁷	1,59
	45	10	45	3,69	39,9	2,6 10 ⁻⁷	1,12
	42,5	15	42,5	3,70	39,8	3,5 10 ⁻⁷	1,25
	40	20	40	3,76	39,1	4,5 10 ⁻⁷	1,96
	35	30	35	3,83	38,3	9,7 10 ⁻⁷	2,35
	30	40	30	3,91	37,4	1,8 10 ⁻⁶	1,50
	25	50	25	3,94	37,0	2,5 10 ⁻⁶	1,46
	20	60	20	3,97	36,6	5,6 10 ⁻⁶	0,76
15	70	15	3,99	36,4	5,9 10 ⁻⁶	0,85	
B	50	0	50	3,76	39,3	1,8 10 ⁻⁷	-
	50	5	45	3,82	38,9	3,9 10 ⁻⁷	1,92
	50	10	40	4,06	36,4	3,7 10 ⁻⁷	1,03
	50	15	35	3,76	39,3	5,1 10 ⁻⁷	0,51

Připravená skla byla zbarvena od bezbarvé do temně zelené, až černé barvy v závislosti na složení. Výchozí vzorek $50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ byl čirý a bezbarvý. Se zvyšujícím se obsahem oxidu molybdenového MoO_3 ve sklech se měnila barva vzorků od světle zelené až po černou barvu (obr. 95). Zelené zbarvení vzorků skel je způsobeno přítomností atomů molybdenu v nižším oxidačním stavu (obvykle Mo^{5+}) [39, 40]. Na obr. 96a a 96b jsou uvedeny spektrální závislosti propustnosti pro vybrané vzorky skel v kompoziční řadě A a B. Z těchto obrázků je patrné, že přídavky MoO_3 do fosfátových skel způsobují intenzivní zelené zbarvení, které souvisí se silným absorpčním pásem s maximem ~ 780 nm. Tato absorpce ve viditelné až blízké IČ oblasti u skel modifikovaných MoO_3 je připisována právě přítomnosti atomů molybdenu v nižším oxidačním stavu Mo^{5+} [39]. Koncentrace v připravených vzorcích byla zjišťována metodou elektronové paramagnetické resonance. Zjištěné poměry $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{\text{tot}}$ v připravených vzorcích jsou uvedeny v tabulce 13. Ze získaných výsledků je patrné, že většina atomů molybdenu je v oxidačním stavu Mo^{6+} , množství iontů Mo^{5+} ve většině vzorků je menší než 2%.



Obr. 95 Obrázky vzorků skel kompoziční řady A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$: (a) $47,5\text{BaO}-5\text{MoO}_3-47,5\text{P}_2\text{O}_5$, (b) $45\text{BaO}-10\text{MoO}_3-45\text{P}_2\text{O}_5$, (c) $42,5\text{BaO}-15\text{MoO}_3-42,5\text{P}_2\text{O}_5$, (d) $40\text{BaO}-20\text{MoO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, (e) $35\text{BaO}-30\text{MoO}_3-35\text{P}_2\text{O}_5$, (f) $30\text{BaO}-40\text{MoO}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$, (g) $25\text{BaO}-50\text{MoO}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$, (h) $20\text{BaO}-60\text{MoO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$ a kompoziční řady B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$: (ch) $50\text{BaO}-50\text{P}_2\text{O}_5$, (i) $50\text{BaO}-5\text{MoO}_3-45\text{P}_2\text{O}_5$, (j) $50\text{BaO}-10\text{MoO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, a (k) $50\text{BaO}-15\text{MoO}_3-35\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 96 a) Spektrální závislosti propustnosti vybraných vzorků skel a) řady A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ a za b) řady B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

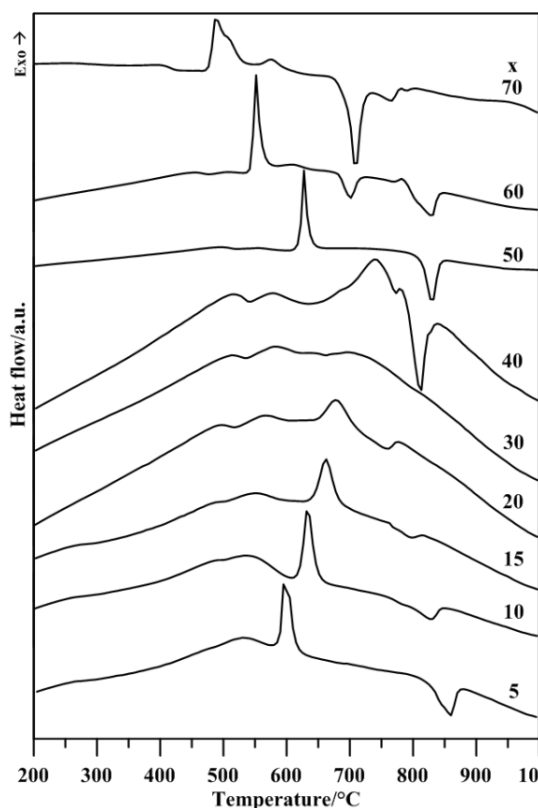
Jak je patrné z naměřených hodnot DR v tabulce 13, chemická odolnost molybdáto-fosfátových skel barnatých je relativně vysoká a v kompoziční řadě A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ jen mírně vzrůstá s růstem obsahu MoO_3 ve sklech. V kompoziční řadě B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$ je možné pozorovat obdobný trend, rychlost rozpouštění rovněž mírně vzrůstá s obsahem MoO_3 .

4.4.2. Termické vlastnosti skel

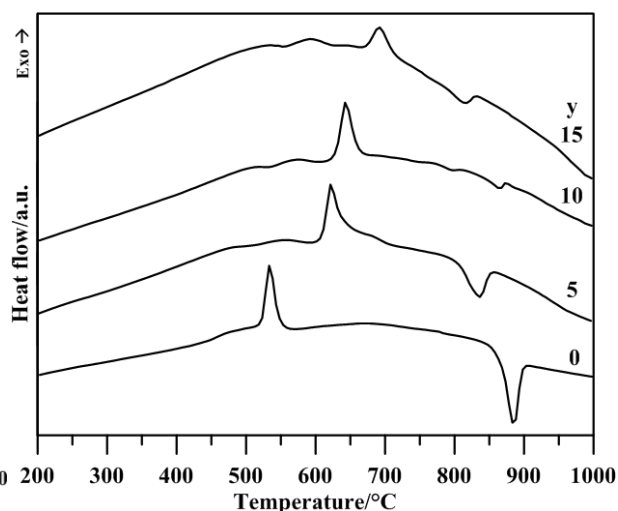
Termické vlastnosti skel byly studovány metodou DTA a dilatometrie v kompoziční řadě A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ a B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$. DTA křivky kompoziční řady A jsou uvedeny na obr. 97 a kompoziční řady B na obr. 98. Jak je patrné z těchto termoanalytických křivek, většina skel krystalizuje v teplotním rozmezí $500-750^\circ\text{C}$. Z těchto křivek byly odečteny teploty krystalizace, T_c , (jako extrapolovaný bod náběhu píku tzv. „onset“). Pro hodnocení termické stability vzorků bylo použito kritérium $\Delta T = T_c - T_g$. Vypočtené hodnoty tohoto rozdílu jsou rovněž uvedeny v tab. 14. Jak je patrné z DTA křivek řady A na obrázku 97, u skla s obsahem $x = 30$ mol.% MoO_3 při ohřevu nedocházelo ke krystalizaci a proto v tabulce 14 hodnoty krystalizační teploty u tohoto vzorku chybí, stejně tak jako příslušná hodnota $T_c - T_g$. Tato mimořádná termická odolnost vůči krystalizaci dobře koresponduje s kompoziční závislostí termické stability $T_c - T_g$. Jak je patrné z uvedených hodnot, nejdříve dochází ke vzrůstu termické stability v kompoziční řadě A pro skla s obsahem $x = 0-30$ mol.% MoO_3 , poté však dochází k poklesu pro skla s $x = 40-80$ mol.% MoO_3 .

Tab. 14 Složení, teplota skelného přechodu, T_g , dilatometrická teplota měknutí, T_d , koeficient teplotní roztažnosti, α , teplota krystalizace, T_c , a hodnoty rozdílů $T_c - T_g$ skel v systému BaO-MoO₃-P₂O₅.

Řada	BaO	MoO ₃	P ₂ O ₅	$T_g \pm 2$	$T_d \pm 2$	$\alpha \pm 0,3$ (100-200°C)	$T_c \pm 2$	$T_g - T_c$
	mol. %			°C	°C	ppm. °C ⁻¹	°C	°C
A	50	0	50	463	488	14,7	523	60
	47,5	05	47,5	468	492	14,3	592	124
	45	10	45	475	502	14,0	622	147
	42,5	15	42,5	484	512	13,8	644	160
	40	20	40	490	522	13,6	652	162
	35	30	35	514	541	12,6	-	-
	30	40	30	527	546	11,8	704	177
	25	50	25	503	520	10,3	622	119
	20	60	20	457	475	11,9	546	89
	15	70	15	407	425	12,6	479	72
B	50	0	50	463	488	14,7	523	60
	50	5	45	496	516	14,9	610	114
	50	10	40	517	536	15,2	630	113
	50	15	35	538	558	14,5	674	116

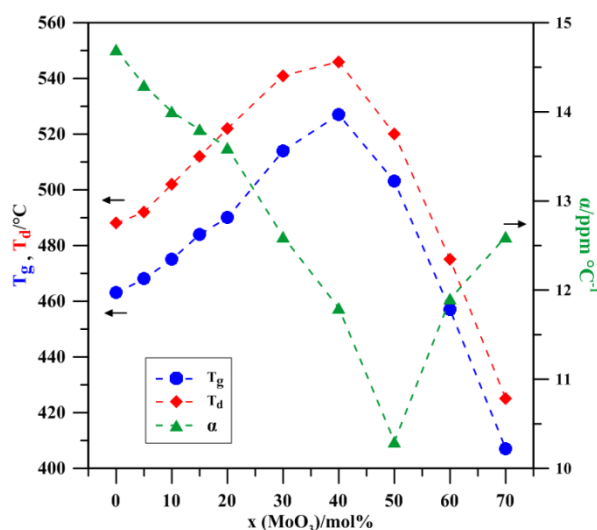


Obr. 97 DTA křivky skel kompoziční řady A: $(50-x/2)BaO-xMoO_3-(50-x/2)P_2O_5$.



Obr. 98 DTA křivky skel kompoziční řady B: $50BaO-yMoO_3-(50-y)P_2O_5$.

Pomocí dilatometrických měření byly získány hodnoty teploty skelné transformace, T_g , dilatometrické teploty měknutí, T_d , a koeficient teplotní roztažnosti skel, α , které jsou souhrnně uvedeny v tabulce 14 pro kompoziční řadu A a B. Na obr. 99 je pak graficky znázorněn průběh hodnot teploty skelné transformace T_g v závislosti na obsahu MoO_3 ve sklech kompoziční řady A. Jak je patrné z tohoto obrázku, hodnota T_g roste u skel této řady v rozmezí $x = 0-40$ mol.% MoO_3 , kdy dosahuje svého maxima 527°C a pak v rozmezí $x = 40-70$ mol.% MoO_3 dochází k výraznému poklesu T_g . Obdobný trend je pak pozorován i pro průběh dilatometrické teploty měknutí T_d . Opačný průběh vykazuje závislost koeficientu teplotní roztažnosti α na obsahu MoO_3 . V rozmezí $x = 0-50$ mol. % MoO_3 dochází k poklesu hodnot α na minimální hodnotu $10,3 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ a v intervalu $x = 50-70$ mol.% pak k jeho růstu na hodnotu $12,6 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$. Vzhledem k tomu, že energie vazeb Mo-O ($E_{\text{Mo-O}} = 560.2 \pm 20.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [54]) je menší než energie vazeb P-O ($E_{\text{P-O}} = 599.1 \pm 12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [54]), ale zároveň srovnatelná s energií vazeb Ba-O ($E_{\text{Ba-O}} = 561.9 \pm 13.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [54]), je hlavním faktorem vzrůstů T_g v této kompoziční řadě vzrůstající propojenost strukturní sítě těchto skel pro skla s $x = 0-40$ mol. % MoO_3 . Vzorek skla s $x = 40$ tedy vykazuje optimální propojenost strukturní sítě. Nicméně v intervalu $x = 40-70$ pak nahrazování slabších vazeb Mo-O za vazby silnější P-O hraje rozhodující roli v poklesu hodnot T_g . Obdobný trend vykazující maximum v kompoziční závislosti T_g u fosfátových skel modifikovaných oxidem molybdenovým byl pozorován i u řady dalších skel jako např. u skel $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ [38] nebo u skel ternárního systému $\text{PbO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [65]. V kompoziční řadě B: $50\text{BaO-yMoO}_3\text{-(50-y)P}_2\text{O}_5$ dochází k nárůstu hodnot T_g a T_d se vzrůstajícím obsahem MoO_3 (tabulka 14) v rozmezí $y = 0-15$ mol.% MoO_3 , zatímco hodnoty α se téměř nemění.



Obr. 99 Kompoziční závislost T_g , T_d a α na obsahu MoO_3 v kompoziční řadě A: $(50-x/2)\text{BaO-xMoO}_3\text{-(50-x/2)P}_2\text{O}_5$. Chyba měření je menší než velikost symbolu.

4.4.3. Struktura skel

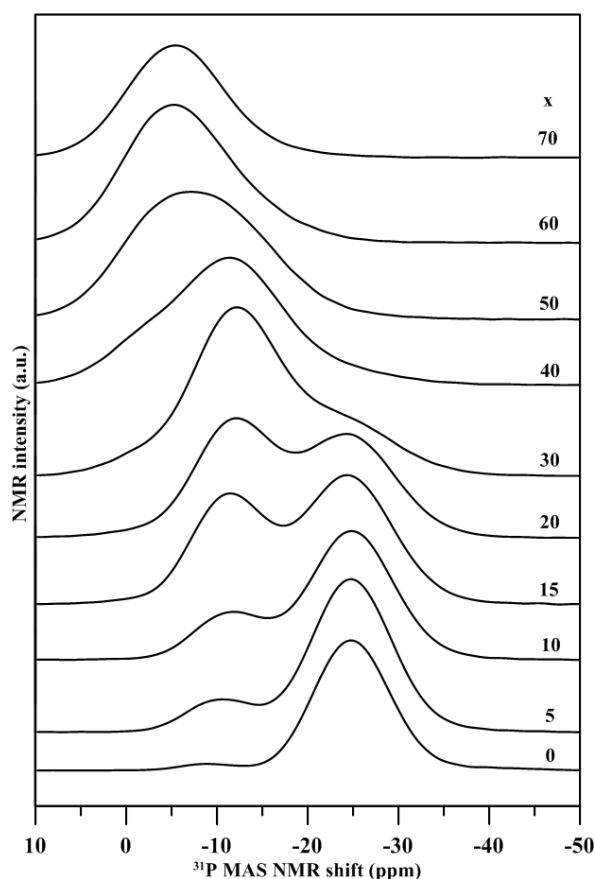
4.4.3.1. Kompoziční řada A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$

^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedena na obrázku 100. Výchozí spektrum metafosforečnanu barnatého je charakterizováno dominantní rezonancí při hodnotě chemického posunu $\delta = -24,7$ ppm, který je připisován strukturním celkům Q^2 [3]. Přítomnost menšího množství terminálních celků Q^1 (~ 3%) na koncích metafosfátových řetězců se projevuje rezonancí v oblasti chemického posunu $\delta = -8,8$ ppm, což svědčí o mírné nadstechometrii BaO ve složení tohoto skla. Jejich přítomnost odpovídá koncovým skupinám $\text{O}-\text{PO}_3$ ve strukturní síti skel, což ukazuje na to, že délky fosfátových řetězců jsou v tomto skle konečné. Rozkladem těchto spekter byly získány hodnoty relativního zastoupení jednotlivých fosfátových strukturních celků. Výsledky těchto rozkladů jsou pak souhrnně uvedeny v tabulce 15 a grafické znázornění pro kompoziční řadu A je uvedeno na obr. 101.

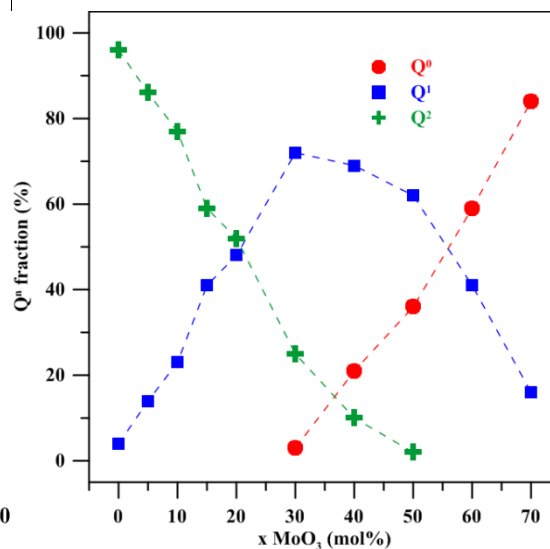
Tab. 15 Chemické posuvy a relativní zastoupení fosfátových strukturních celků ve sklech systému $\text{BaO}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$.

Řada	BaO	MoO ₃	P ₂ O ₅	Q ³		Q ²		Q ¹		Q ⁰	
	mol. %			$\delta(\text{ppm})$ $\pm 0,2$	% ± 2	$\delta(\text{ppm})$ $\pm 0,2$	% ± 2	$\delta(\text{ppm})$ $\pm 0,2$	% ± 2	$\delta(\text{ppm})$ $\pm 0,2$	% ± 2
A	50	0	50	-	-	-24,8	96	-9,3	4	-	-
	47,5	05	47,5	-	-	-24,8	86	-10,4	14	-	-
	45	10	45	-	-	-24,9	77	-11,4	23	-	-
	42,5	15	42,5	-	-	-24,3	59	-11,2	41	-	-
	40	20	40	-	-	-24,3	52	-11,7	48	-	-
	35	30	35	-	-	-24,3	25	-12,1	72	-0,1	3
	30	40	30	-	-	-23,5	10	-11,8	69	-1,8	21
	25	50	25	-	-	-22,9	2	-11,1	62	-2,7	36
	20	60	20	-	-	-	-	-10,1	41	-3,8	59
15	70	15	-	-	-	-	-11,2	16	-4,8	84	
B	50	0	50	-	-	-24,8	96	-9,3	4	-	-
	50	05	45	-	-	-24,4	76	-10,0	24	-	-
	50	10	40	-	-	-23,2	48	-9,9	52	-	-
	50	15	35	-	-	-21,5	24	-9,6	69	-0,1	7
C	20	30	50	-47,7	4	-29,6	88	-14,7	8	-	-
	20	40	40	-	-	-26,4	63	-14,8	37	-	-
	20	50	30	-	-	-21,3	15	-12,6	78	-2,1	7
	20	60	20	-	-	-	-	-10,1	41	-3,8	59
D	40	30	30	-	-	-21,2	12	-10,6	67	-1,0	21
	30	40	30	-	-	-21,2	14	-11,2	68	-1,4	18
	20	50	30	-	-	-21,3	15	-12,6	78	-2,1	7
	10	60	30	-	-	-21,1	20	-12,0	80	-	-

U skel této kompoziční řady v rozmezí $x = 0-30$ mol.% MoO_3 postupně klesá počet metafosfátových strukturních celků Q^2 a narůstá počet strukturních celků Q^1 (viz obr. 101) Tyto změny v ^{31}P MAS NMR spektrech lze interpretovat jako zkracování fosfátových řetězců transformací fosfátových strukturních celků ve směru $Q^2 \rightarrow Q^1$. Počet Q^1 celků dosahuje maxima (74%) u vzorku s obsahem $x = 30$ mol.% MoO_3 (tab. 15). S dalším nárůstem MoO_3 ve sklech dochází v rozmezí $x = 30-60$ mol.% MoO_3 ke vzrůstu počtu izolovaných orthofosfátových strukturních celků Q^0 . I tyto změny pak lze interpretovat jako další zkracování fosfátových řetězců transformací celků, v tomto případě $Q^1 \rightarrow Q^0$. U skel obsahujících $x = 40-70$ mol.% MoO_3 pak dochází ke tvorbě klastrů molybdátových strukturních celků prostřednictvím vazeb Mo-O-Mo a k dalšímu nárůstu izolovaných strukturních celků typu Q^0 až na 84% pro sklo s $x = 70$ mol. MoO_3 .



Obr. 100 ^{31}P MAS NMR křivky skel kompoziční řady A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$.

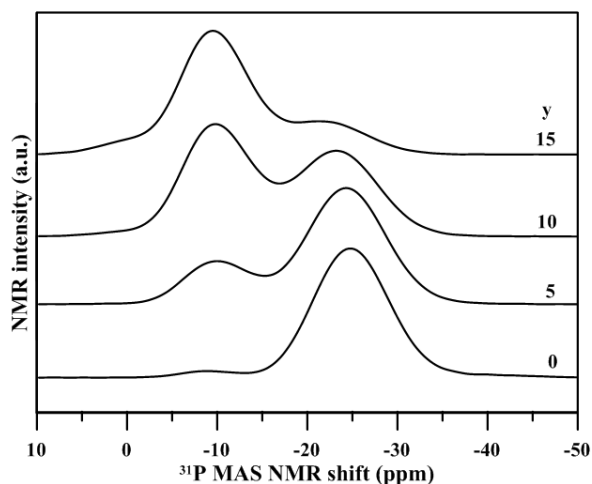


Obr. 101 Kompoziční závislost relativního množství fosfátových strukturních celků řady A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$.

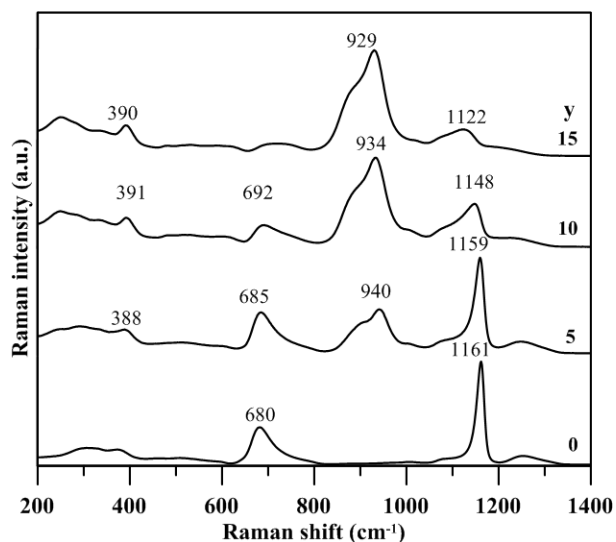
Na obrázku 102 jsou uvedena Ramanova spektra skel kompoziční řady A: $(50-x/2)\text{BaO}-x\text{MoO}_3-(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$. Spektrum výchozího skla metafosforečnanu barnatého vykazuje jeden dominantní pás 1161 cm^{-1} , který je přiřazován symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku v metafosfátových strukturních celcích typu Q^2 a jedná se

4.4.3.2. Kompoziční řada B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$

^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$ s konstantním obsahem oxidu fosforečného jsou uvedena na obrázku 103. Vzhledem k tomu, že v této řadě je zaměňován P_2O_5 za MoO_3 , je patrné, že vestavování molybdátových celků do strukturní sítě skla způsobuje výrazný pokles zastoupení metafosfátových celků Q^2 a vzrůst počtu difosfátových celků Q^1 [3]. Výsledky rozkladu spekter této řady jsou uvedeny v tab. 15. Ve skle s obsahem $y = 15$ mol.% MoO_3 byla zjištěna i přítomnost celků Q^0 (~8 %).



Obr. 103 ^{31}P MAS NMR křivky skel kompoziční řady B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$.



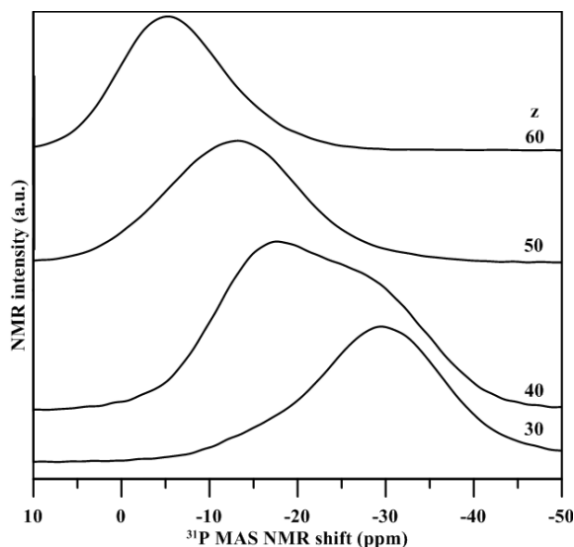
Obr. 104 Ramanova spektra skel kompoziční řady B: $50\text{BaO}-y\text{MoO}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5$.

Na obrázku 104 jsou uvedena Ramanova spektra skel kompoziční řady B. Intenzita dominantního vibračního pásu fosfátových strukturních celků 1161 cm^{-1} opět klesá s rostoucím obsahem MoO_3 ve sklech a zároveň se tento pás posouvá směrem k nižším hodnotám vlnočtů, což svědčí o zkracování fosfátových řetězců v soulase s výsledky

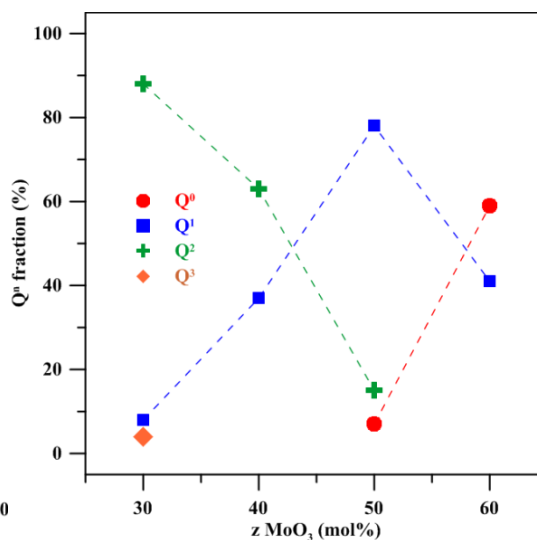
NMR spektroskopie. Rovněž tak změna tvaru vibračního pásu symetrické valenční vibrace $\nu(\text{P-O-P})$ při 680 cm^{-1} a posun jeho maxima k vyšším hodnotám vlnočtů svědčí o transformaci celků Q^2 na Q^1 . Pozorovaný posun maxima vibrace molybdatových celků z 940 na 929 cm^{-1} může být připsán částečné transformaci oktaedrů MoO_6 na tetraedrické strukturní celky MoO_4 které obsahuje struktura sloučeniny BaMoO_4 [67].

4.4.3.3. Kompoziční řada C: $20\text{BaO}-z\text{MoO}_3-(80-z)\text{P}_2\text{O}_5$

Na obr. 105 jsou uvedena ^{31}P MAS NMR spektra skel kompoziční řady C: $20\text{BaO}-z\text{MoO}_3-(80-z)\text{P}_2\text{O}_5$ jež se vyznačuje konstantním obsahem oxidu barnatého. Obdržená NMR spektra jsou poměrně široká a jejich maximum se s rostoucím obsahem MoO_3 posouvá od -29 do -4 ppm. Výsledky rozkladu spekter této řady jsou rovněž uvedeny v tabulce 15 a graficky znázorněné na obr. 106. I v této řadě skel s růstem obsahu MoO_3 dochází k transformaci fosfátových strukturních celků ve směru $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$. Ve skle se $z = 50$ mol.% P_2O_5 jsou dominantními celky Q^2 , které tvoří 88% celkového počtu fosfátových celků. S nimi jsou ve struktuře tohoto skla přítomny též celky Q^1 a dokonce malé množství celků Q^3 (~4%), což může být způsobeno malým obsahem BaO (20 mol.%) v tomto skle. Zkracování fosfátových řetězců postupují rychle s klesajícím obsahem P_2O_5 , což reflektuje rychlý pokles počtu celků Q^2 a vzrůst počtu celků Q^1 , které se pro sklo se $z = 50$ mol.% MoO_3 stávají dominantní (91% z celkového počtu).

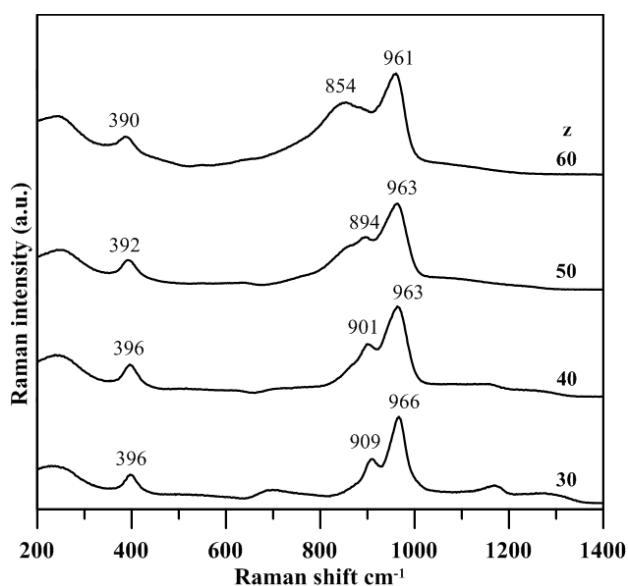


Obr. 105 ^{31}P MAS NMR křivky skel kompoziční řady C: $20\text{BaO}-z\text{MoO}_3-(80-z)\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 106 Kompoziční závislost relativního množství fosfátových strukturních celků řady C: $20\text{BaO}-z\text{MoO}_3-(80-z)\text{P}_2\text{O}_5$.

Na obrázku 106 jsou uvedena Ramanova spektra této kompoziční řady. Na spektru skla s $z = 30$ mol.% MoO_3 je přítomen dominantní vibrační pás 966 cm^{-1} spolu se středně silným pásem 909 cm^{-1} , který je ovšem u skel s vyšším obsahem MoO_3 překryt rostoucím pásem 854 cm^{-1} . Oba pásy 966 a 909 cm^{-1} lze přiřadit vibracím vazeb Mo-O a M=O v oktaedrech MoO_6 [38,66], zatímco pás 853 cm^{-1} ukazuje na tvorbu molybdátových klastrů při vyšších obsazích MoO_3 a tudíž ho lze přiřadit vibracím vazeb Mo-O-Mo propojujících tyto klastry. Na tomto spektru jsou ještě patrné i slabé pásy symetrické valenční vibrace nemůstkových atomů kyslíku $\nu_s(\text{PO}_2)$ při $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ a můstkových atomů kyslíku $\nu(\text{P-O-P})$ při 685 cm^{-1} [3]. Vývoj Ramanových spekter této řady skel je do jisté míry obdobný vývoji Ramanových spekter u skel $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, která studovali Morgan a Magruder [35]. Lze předpokládat, že zejména ve sklech této kompoziční řady s vysokým obsahem MoO_3 vytváří molybden oktaedry MoO_6 , které jsou přítomny ve všech krystalických sloučeninách v systému $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, jako např. $(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [68] a $(\text{MoO}_2)(\text{PO}_3)_2$ [69].



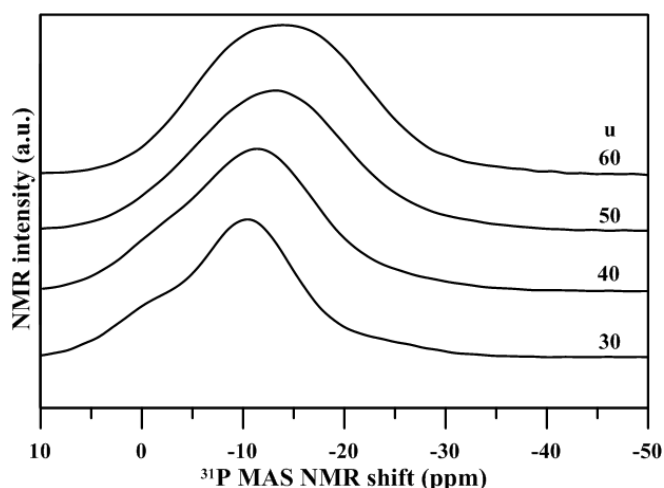
Obr. 107 Ramanova spektra skel kompoziční řady C: $20\text{BaO-zMoO}_3\text{-(80-z)P}_2\text{O}_5$.

4.4.3.4. Kompoziční řada D: $(70\text{-u})\text{BaO-uMoO}_3\text{-30P}_2\text{O}_5$

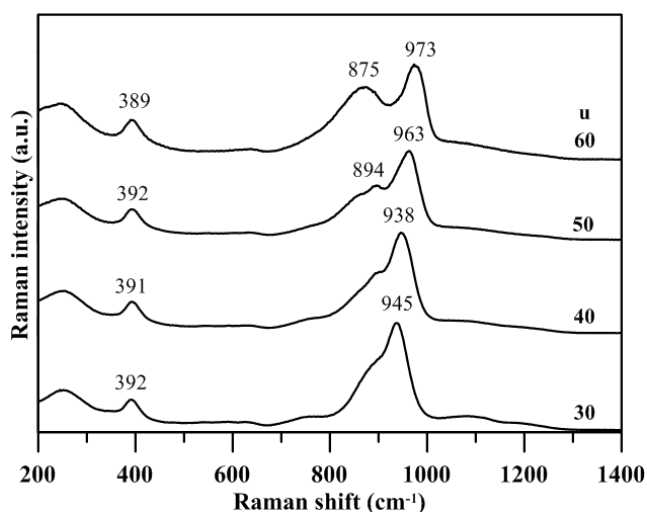
Na obr. 108 jsou uvedena ^{31}P MAS NMR spektra skel řady D: $(70\text{-u})\text{BaO-uMoO}_3\text{-30P}_2\text{O}_5$ s konstantním obsahem 30 mol.% P_2O_5 . V této kompoziční řadě dochází k nejméně výrazným změnám v NMR spektrech ze všech čtyř kompozičních řad. Nicméně lze pozorovat patrný posun rezonance směrem k zápornějším hodnotám chemického posunu. Dochází tedy, na rozdíl od předchozích řad, k obrácené transformaci fosfátových strukturních jednotek ve směru $\text{Q}^0 \rightarrow \text{Q}^1 \rightarrow \text{Q}^2$. Rezonance na těchto spektrech jsou poměrně široké (a to hlavně

u skel s vysokým obsahem MoO_3), tudíž jejich rozklad na jednotlivé Q^n celky je poněkud problematický, vzhledem k velkému množství vazeb Mo-O-P.

Na obrázku 109 jsou uvedena Ramanova spektra této kompoziční řady, která ukazují obdobné trendy jako u řady A, přestože v tomto případě dochází k záměně oxidu barnatého oxidem molybdenovým při konstantním obsahu 30 mol.% P_2O_5 , kdy už ovšem nejsou na spektrech patrné vibrační pásy fosfátových strukturních celků. Ramanovo spektrum skla s nejvyšším obsahem MoO_3 má polohu pásu vibrací Mo-O-Mo [38,66] posunuto na 875 cm^{-1} oproti 854 cm^{-1} u řady A a C, což lze vysvětlit vyšším obsahem P_2O_5 ve strukturní síti a tedy i menším počtem molybdátových klastrů ve struktuře skla s $u = 60\text{ mol.}\%$ MoO_3 . V této řadě skel dochází též k relativně výraznému posunu dominantního vibračního pásu vazeb Mo-O⁻ z 945 cm^{-1} až na 973 cm^{-1} s rostoucím obsahem MoO_3 . Ramanovo spektrum skla s $u = 60\text{ mol.}\%$ MoO_3 má obdobný charakter jako sklo binárního systému $76\text{MoO}_3\text{-}24\text{P}_2\text{O}_5$, kdy je poloha tohoto pásu 990 cm^{-1} [35].

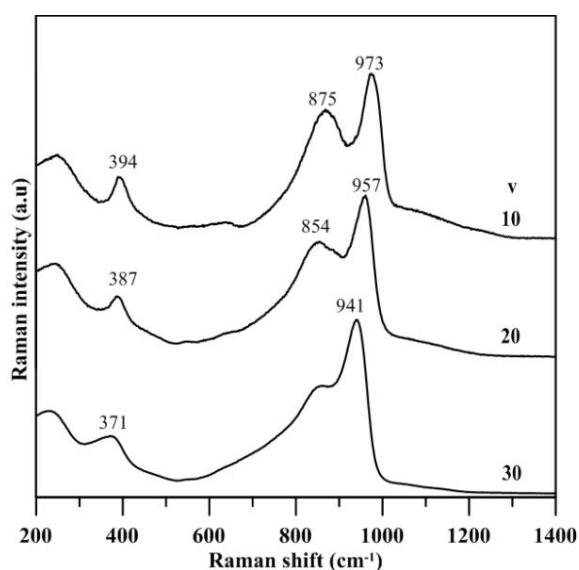


Obr. 108 ^{31}P MAS NMR křivky skel kompoziční řady D: $(70-u)\text{BaO-uMoO}_3\text{-}30\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 109 Ramanova spektra skel kompoziční řady D: $(70-u)\text{BaO-uMoO}_3\text{-}30\text{P}_2\text{O}_5$.

Zajímavé změny lze pozorovat ve vývoji Ramanových spektrech u třech skel s 60 mol.% MoO₃ (obr. 110), které jsou označeny jako řada vBaO-60MoO₃-(40-v)P₂O₅. Na těchto spektrech je patrný posun vibračního pásu vazeb Mo-O-Mo a Mo-O⁻ z 941 na 973 cm⁻¹ s klesajícím obsahem BaO ve sklech a rovněž si lze povšimnout posunu a vzrůstu intenzity a změny polohy pásu vibrací vazeb Mo-O-Mo vznikajících vzájemným propojením oktaedrů MoO₆ prostřednictvím můstkových atomů kyslíku. Rovněž dochází i k vzrůstu počtu vazeb Mo-O-P vzhledem k rostoucí intenzitě a posunu pásů příslušejících těmto vazbám z 371 na 394 cm⁻¹ pro sklo s 10 mol.% BaO. Z těchto změn ve vývoji Ramanových spekter lze usuzovat, že klesající obsah BaO spolu s rostoucím obsahem P₂O₅ ve sklech této řady s obsahem 60 mol. % MoO₃, podněcuje vznik klastrů tvořených oktaedry MoO₆.



Obr. 110 Ramanova spektra skel kompoziční řady vBaO-60MoO₃-(40-v)P₂O₅.

4.4.4. Krystalizace skel

Krystalizace skel ternárního systému BaO-MoO₃-P₂O₅ byla studována ve dvou kompozičních řadách: A: (50-x/2)BaO-xMoO₃-(50-x/2)P₂O₅ a B: 50BaO-yMoO₃-(50-y)P₂O₅. Práškové vzorky připravených skel byly temperovány po dobu 3 hodin při teplotách uvedených v tabulce 16 spolu s produkty krystalizace identifikovanými rentgenovou difrakční analýzou za pomoci databáze [43].

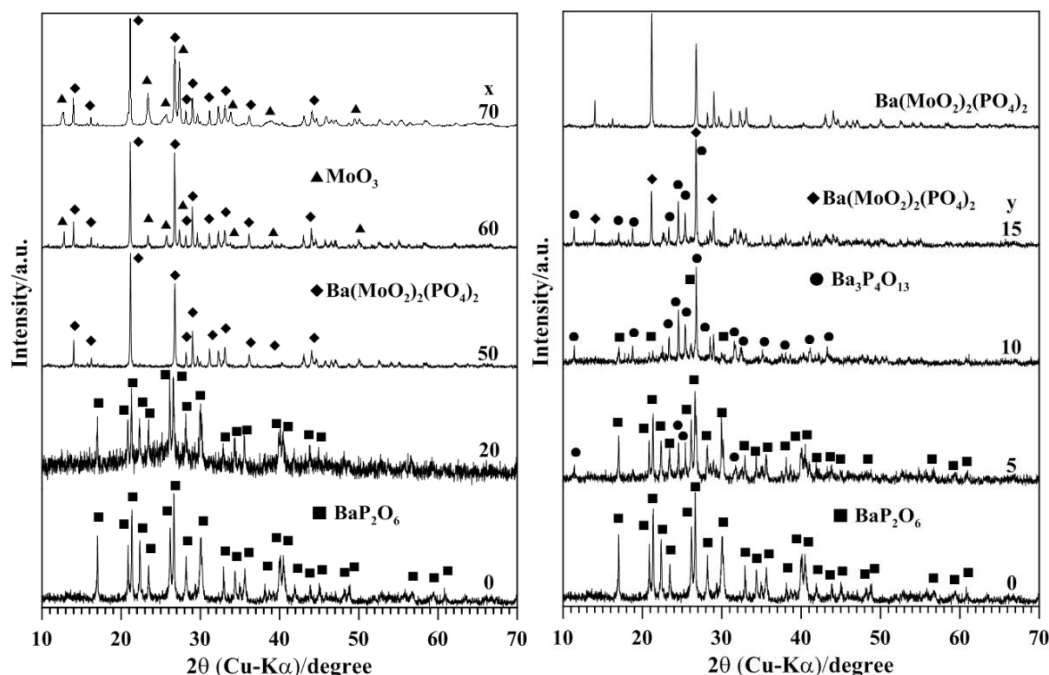
Obdržené difraktogramy pro kompoziční řady A a B jsou pak uvedeny na obrázku 111 a 112. Jak je patrné z těchto obrázků a z tabulky 16, tak v krystalických produktech byly identifikovány celkem čtyři krystalické fáze, z čehož tři byly identifikovány v kompoziční řadě A a rovněž tři v kompoziční řadě B, přičemž fáze BaP₂O₆ a Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ se vyskytují v obou řadách.

Tab. 16 Teploty temperace práškových vzorků skel a produkty krystalizace identifikované pomocí rentgenové difrakční analýzy skel řady BaO-MoO₃-P₂O₅.

Řada	BaO	MoO ₃	P ₂ O ₅	T _a	Produkty krystalizace
	mol.%			°C	
A	50	0	50	600	BaP ₂ O ₆
	47,5	5	47,5	650	BaP ₂ O ₆
	45	10	45	680	BaP ₂ O ₆
	42,5	15	42,5	700	BaP ₂ O ₆
	40	20	40	600	BaP ₂ O ₆
	35	30	35	600	-
	30	40	30	600	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂
	25	50	25	650/680	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ , MoO ₃
	20	60	20	600	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ , MoO ₃
	15	70	15	550	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂
B	50	0	50	600	BaP ₂ O ₆
	50	5	45	700	BaP ₂ O ₆ , Ba ₃ P ₄ O ₁₃
	50	10	40	700	Ba ₃ P ₄ O ₁₃ , BaP ₂ O ₆
	50	15	35	700	Ba ₃ P ₄ O ₁₃ , Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂

Krystalický metafosforečnan barnatý BaP₂O₆ (lze též zapsat jako Ba(PO₃)₂) byl nalezen v produktech krystalizace řady A v rozmezí $x = 0-20$ mol.% MoO₃. Vzorek skla s $x = 30$ mol.% MoO₃ byl termicky velmi stabilní a nepodařilo se jej zakrystalovat ani po temperaci po dobu 24 hodin. Jako krystalický produkt temperace vzorku skla o složení 25BaO-50MoO₃-25P₂O₅ (řada A) se dala očekávat sloučenina Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂, kterou popsali ve své práci Masse aj. [70]. Očekávaná krystalická fáze po temperaci skutečně vznikala, a to ve vzorcích skel s obsahem $x = 40-70$ mol.% MoO₃. Její difraktogram byl ovšem odlišný od difraktogramu uvedeného v práci [70]. Difraktogram sloučeniny Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ připravené v této práci výše uvedeným postupem je uveden na obrázku 111 ($x = 50$). Indexace získaného diagramu byla provedena v programu DICVOL91, čímž byly získány parametry hkl příslušných krystalových rovin, s pomocí programu CHECKCELL [44] byla určena symetrie elementární buňky a prostorovou grupu sloučeniny Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ která je monoklinická P2₁/n s parametry elementární buňky: $a = 13.8600(2)$ Å, $b = 12.3207(2)$ Å, $c = 6.3529(1)$ Å a $\beta = 120.86(1)^\circ$. Vypočtený objem elementární buňky je $V = 931.3(4)$ Å³. Možným vysvětlením neshody mezi difraktogramem získaným v této práci a v práci [70] by mohl být fakt, že autoři [70] ve své práci připravili sloučeninu Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ metodou hydrotermální syntézy. Je tedy možné, že v tomto případě vznikla jiná krystalové modifikace této sloučeniny. Jak je patrné z tabulky 16, kromě této sloučeniny byla v krystalických produktech řady A s obsahem $x = 60$ a 70 mol.% MoO₃ zjištěna též přítomnost krystalického

MoO₃. V kompoziční řadě B 50BaO-yMoO₃-(50-y)P₂O₅ pak byly v krystalických produktech identifikovány kromě metafosforečnanu barnatého BaP₂O₆ i další fosforečnany a to tetrafosforečnan barnatý Ba₃P₄O₁₃ a difosforečnan barnatý Ba₂P₂O₇. Kromě toho v krystalických produktech skla s y = 15 mol.% MoO₃ byly identifikovány i difrakční čáry sloučeniny Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂.



Obr. 111 Rentgenový difraktogram krystalických fází vzorků skel kompoziční řady A: $(50-x/2)BaO-xMoO_3-(50-x/2)P_2O_5$.

Obr. 112 Rentgenový difraktogram krystalických fází vzorků skel kompoziční řady B: $50BaO-yMoO_3-(50-y)P_2O_5$.

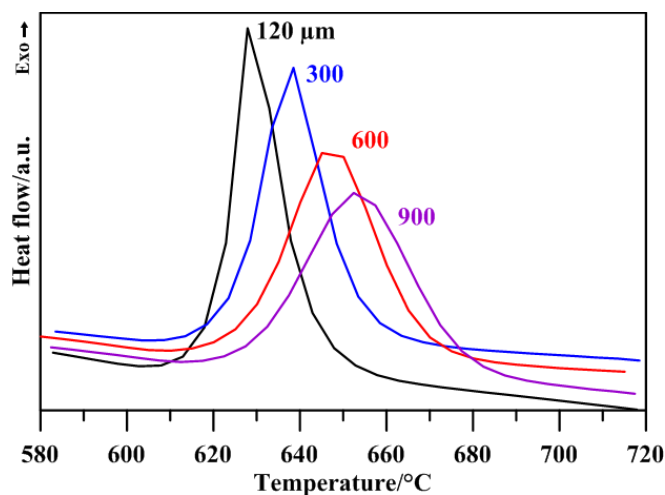
4.4.5. Studium transformace sklo-krystal

Jak již bylo řečeno, v oblasti sklotvornosti systému BaO-MoO₃-P₂O₅ se podařilo identifikovat novou krystalickou sloučeninu Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ a proto byla průběhu krystalizace odpovídajícího skla 25BaO-50MoO₃-25P₂O₅ (x = 50 v kompoziční řadě A) věnována větší pozornost. Průběh krystalizace i tání vzniklé krystalické fáze dobře zobrazuje DTA křivka získaná na práškovém vzorku skla (obr. 97). Teplotu skelné transformace podle DTA křivky činí $497,3 \pm 2$ °C a začátek krystalizace při velikosti částic 8-10 μm a rychlosti ohřevu 10°C.min⁻¹ je při 622°C. Extrapolovaná hodnota počátku tání vzniklé krystalické fáze je $815,6 \pm 2$ °C. Velikost plochy exothermního krystalizačního píku je velmi blízká velikosti plochy endothermního píku tání, což je předpokladem toho, že endothermní pík tání přísluší krystalické fázi vzniklé v předchozím procesu krystalizace skla.

Byla rovněž změřena měrná hmotnost skla (3,940 g.cm⁻³) a měrná hmotnost odpovídající krystalické fáze (4,034 g.cm⁻³). Je očividné, že měrná hmotnost krystalického

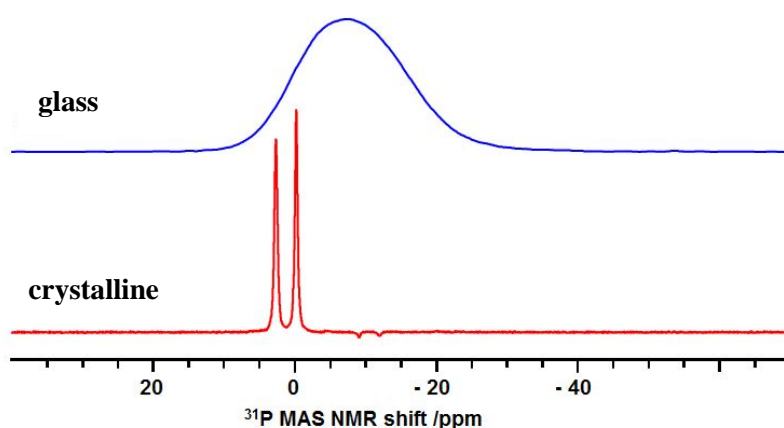
vzorku je vyšší než měrná hmotnost odpovídajícího skla. Tudíž molární objem skla ($37,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) je naproti tomu vyšší než molární objem krystalické fáze ($36,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), což je v souladu s diagramem závislosti objemu na teplotě pro sklotvorné taveniny [2].

Pro sklo $25\text{BaO}-50\text{MoO}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ byla použita DTA k určení dominantního mechanismu krystalizace podle metody uvedené v práci [71]. Mechanismus krystalizace (povrchový nebo objemový) byl vyhodnocován na základě změn tvaru a pozice krystalizačního píku v závislosti na velikosti částic (120, 300, 600 a 900 μm). Tyto změny na DTA křivce jsou uvedeny na obr. 113. Jak je patrné z tohoto obrázku, u vzorku studovaného skla byly pozorovány znatelné změny ve tvaru krystalizačního píku v závislosti na zrnitosti vzorku. S rostoucí zrnitostí vzorku se krystalizační pík posouvá směrem k vyšším teplotám a rovněž dochází k poklesu jeho výšky doprovázené nárůstem jeho šířky. Výše uvedené změny jsou podle práce [71] typické pro povrchový typ krystalizace.



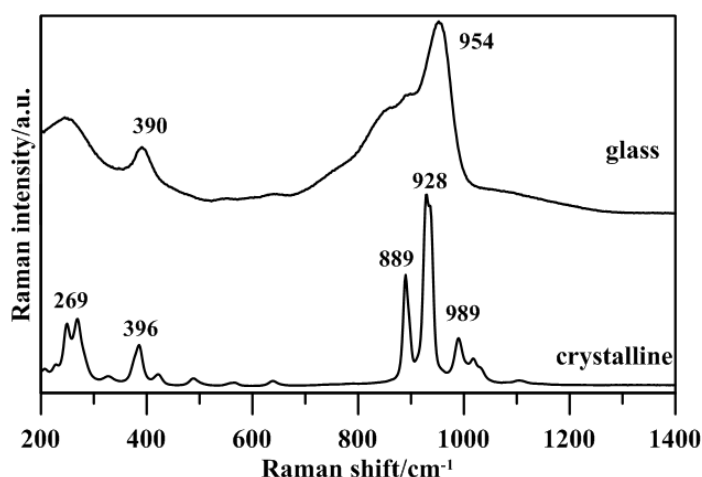
Obr. 113 Změna charakteru krystalizačního píku na DSC křivkách skla $25\text{BaO}-50\text{MoO}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ v závislosti na zrnitosti analyzovaných vzorků.

^{31}P MAS NMR spektra skla $25\text{BaO}-50\text{MoO}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ (glass) a krystalické sloučeniny $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ (crystalline) jsou uvedeny na obr. 114. Jak je patrné z tohoto obrázku, spektrum skla představuje široký rezonanční pás s hodnotou chemického posuvu maxima rezonančního signálu $-7,3 \text{ ppm}$. Naproti tomu polykrystalické spektrum vykazuje dva ostré signály s maximy $+2,6 \text{ ppm}$ a $-0,3 \text{ ppm}$, které ukazují na dvě různé koordinace fosforu ve struktuře sloučeniny $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$.



Obr. 114 ^{31}P MAS NMR spektra jader skla $25\text{BaO}-50\text{MoO}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ a polykrystalické sloučeniny $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$.

Na obr. 115 jsou pak uvedena jejich Ramanova spektra. Dominantní vibrační pás u skelné fáze při 954 cm^{-1} je připisován vazbám Mo-O⁻ [38, 66]. Tento pás má pak na levé straně zhruba tři subpásy ~880, 835 a 750 cm^{-1} související se vznikem molybdátových klastrů. Rovněž je na spektru viditelný pás 390 cm^{-1} vibrací Mo-O-P [65,66]. Na Ramanově spektru polykrystalického vzorku je dominantní skupina pásů v oblasti $850-1050\text{ cm}^{-1}$ s hlavním pásem 928 cm^{-1} , který je mírně rozštěpen a doprovázen středně silnými pásy 889 a 989 cm^{-1} . V oblasti nízkých vlnočtů lze pak nalézt středně silné pásy 249 , 269 a 396 cm^{-1} . Je patrné, že jejich polohy se shodují s polohami pásů u skla a tudíž Ramanovo spektrum skelné fáze lze získat rozšířením pásů Ramanova spektra fáze krystalické v důsledku fluktuace vazebných úhlů a délek vazeb v neuspořádané skelné síti.



Obr. 115 Ramanova spektra skla $25\text{BaO}-50\text{MoO}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ a polykrystalické sloučeniny $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$.

5. Závěr

V této disertační práci jsou shrnuty výsledky studia nových fosfátových a borofosfátových skel barnatých modifikovaných oxidem niobičným a oxidem molybdenovým v systémech $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ a $\text{BaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Byly měřeny některé jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti, studováno jejich termické chování a struktura těchto skel byla studována spektroskopickými metodami.

Vzorky skel byly připravovány tavením výchozích surovin v platinových kelímcích při teplotách v rozmezí $900\text{-}1450^\circ\text{C}$ v závislosti na složení a následným vylitím taveniny do temperovaných grafitových forem. Skla byla poté ponechána volnému chladnutí na vzduchu. Tímto způsobem byly obvykle připraveny homogenní vzorky skel o rozměrech $20\times 20\times 5$ mm. Skla bez oxidu niobičného a molybdenového byla bezbarvá a čirá. Skla obsahující Nb_2O_5 byla zbarvena modrozeleně až modře, zatímco skla obsahující MoO_3 byla zbarvena zeleně. V obou případech s rostoucím množstvím dotujícího oxidu intenzita zabarvení skel vzrůstá a až nakonec přechází do černé barvy. Zbarvení skel je způsobeno přítomností atomů niobu a molybdenu v jejich redukované formě Nb^{4+} a Mo^{5+} , kterých je však ve sklech malé množství v řádu desetin až jednotek procent, což byla pro skla s MoO_3 prokázáno metodou EPR.

Borofosfátová skla ternárního systému $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ byla připravena a studována v širokém koncentračním rozmezí oblasti sklotvornosti. V rámci tohoto systému bylo připraveno celkem čtrnáct skel ve čtyřech kompozičních řadách A: $(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-xB}_2\text{O}_3$, B: $40\text{BaO-yB}_2\text{O}_3\text{-(60-y)P}_2\text{O}_5$, C: $(50-z)\text{BaO-zB}_2\text{O}_3\text{-50P}_2\text{O}_5$ a D: $(60-w)\text{BaO-wB}_2\text{O}_3\text{-40P}_2\text{O}_5$. V této práci byla pozornost věnována hlavně sklům s obsahem ≤ 50 mol.% P_2O_5 vzhledem k interakci skel s vyššími obsahy P_2O_5 se vzdušnou vlhkostí. Změny v měrné hmotnosti a molárním objemu závisí především na obsahu BaO ve sklech. Teplota skelné transformace roste s obsahem B_2O_3 nejrychleji v kompozičních řadách A a C. Dosahuje svého maxima $600\text{-}615^\circ\text{C}$ pro skla obsahující 20-30 mol.% B_2O_3 , kde je mřížka těchto skel trojdimenzionálně propojena přes můstky P-O-B, P-O-P a B-O-B. Koeficient teplotní roztažnosti naproti tomu klesá s obsahem B_2O_3 až na hodnoty 8,6-10,0 ppm. $^\circ\text{C}^{-1}$. Krystalizace skel ve vzorcích s nízkým obsahem B_2O_3 vede ke vzniku metafosforečnanu barnatého BaP_2O_6 . V některých vzorcích byla rovněž identifikována malá množství BPO_4 , BaBPO_5 a $\text{Ba}_3\text{B}(\text{PO}_4)_3$. V rámci této práce byla rovněž nalezena nová krystalická sloučenina $\text{Ba}_5\text{B}_2\text{P}_8\text{O}_{28}$ při krystalizaci skla o složení $50\text{BaO.}10\text{B}_2\text{O}_3\text{.}40\text{P}_2\text{O}_5$. Struktura těchto skel byla

studována kombinací Ramanovy, ^{31}P a ^{11}B MAS NMR spektroskopie. Oxid boritý se vestavuje do fosfátové sítě ve formě strukturních jednotek BO_4 a BO_3 , což má za následek zmíněný nárůst teploty skelné transformace. V kompozičních řadách A, B a E má klesající obsah P_2O_5 a rostoucí obsah B_2O_3 za následek zkracování fosfátového řetězce; tyto změny jsou nejvíce viditelné v kompoziční řadě B, jež se vyznačuje konstantním obsahem BaO. V řadě C a D, vede konstantní obsah P_2O_5 a klesající obsah BaO vede k transformaci fosfátových strukturních celků v opačném směru $\text{Q}^1 \rightarrow \text{Q}^2 \rightarrow \text{Q}^3$, což se odráží jak v ^{31}P MAS NMR spektrech, tak i v Ramanových spektrech. ^{11}B MAS NMR spektroskopie prokázala, že v oblasti 0-20 mol.% B_2O_3 jsou ve sklech pouze přítomny celky BO_4 . S dalšími přídávky B_2O_3 pak dochází ke vzniku trigonálních celků BO_3 . U skel kompoziční řady E počet BO_3 celků rovněž roste i s klesajícím obsahem P_2O_5 . Rozkladem spekter ^{11}B MAS NMR spektra bylo možné určit zastoupení základních strukturních celků vytvářených atomy boru: $\text{B}(\text{OP})_3\text{O}$, $\text{B}(\text{OP})_2\text{O}_2$ a BO_3 .

Borofosfátová skla kvaternárního systému $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ byla připravena a studována ve dvou kompozičních řadách A: $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]\text{-Nb}_2\text{O}_5$ a B: $80[0.5\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(0.5-y)\text{P}_2\text{O}_5]\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5$. Index lomu a teplota skelné transformace těchto skel roste s obsahem Nb_2O_5 v rozmezí 1,62-2,01, resp. 551-704°C. Na Ramanových spektrech skel s nízkým obsahem Nb_2O_5 dominuje silný vibrační pás izolovaných oktaedrů NbO_6 při $\sim 900\text{cm}^{-1}$. Na spektru skla s 30 mol.% Nb_2O_5 se objevuje nový pás 807cm^{-1} , který je připisovaný vibracím Nb-O-Nb propojující oktaedry NbO_6 . Tyto oktaedry jsou pak při ještě vyšším obsahu Nb_2O_5 propojeny do trojdimenzionální sítě s podílem klastrů tvořených těmito oktaedry. ^{11}B MAS NMR spektra prokázala dominantní roli celků BO_4 ve struktuře skla, nicméně s rostoucím obsahem Nb_2O_5 se na spektrech objevují nové rezonance celků BO_4 vzhledem k záměně vazeb B-O-P za vazby B-O-Nb a B-O-B. Dochází rovněž k transformaci části BO_4 celků na celky BO_3 . Spektra ^{93}Nb MAS NMR pak ukazují na změny v délkách vazeb Nb-O v oktaedrech NbO_6 a na vznik niobátových klastrů. Niobáto-borofosfátová skla vykazují velmi vysokou chemickou odolnost a rovněž vysoké hodnoty teplot skelné transformace z důvodu záměny slabších vazeb P-O za silnější vazby Nb-O.

Fosfátová skla ternárního systému $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ byla připravena a studována ve dvou řadách A: $40\text{BaO}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ a B: $y\text{BaO}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-y)\text{P}_2\text{O}_5$. Chemická odolnost skel modifikovaných Nb_2O_5 je vysoká a rychlost rozpouštění při 80°C je menší než $4\text{-}5 \times 10^{-8}\text{.g.cm}^{-2}\text{.min}^{-1}$. Teplota skelné transformace vzrůstá jednak s obsahem Nb_2O_5 z 324 do 727°C v kompoziční řadě A, tak i s obsahem BaO v rozmezí 620-725°C v kompoziční řadě B. Index lomu roste výrazněji s obsahem Nb_2O_5 až k hodnotě 1,99 v kompoziční řadě A.

Z Ramanových spekter je patrné, že v kompoziční řadě A u skel s nízkým obsahem Nb₂O₅ jsou ve struktuře skla přítomny izolované oktaedry NbO₆. Ale s jeho rostoucím obsahem se tyto oktaedry spojují do řetězců a dále pak do trojdimenzionálně propojených klastrů. V kompoziční řadě B oktaedry NbO₆ pouze vytvářejí řetězce Nb-O-Nb. Tvorba klastrů je pak rovněž patrná i z MAS NMR spekter jader ³¹P, která ukazují na transformaci fosfátových celků ve směru Q³→Q²→Q¹→Q⁰, a to jak s rostoucím obsahem Nb₂O₅ v kompoziční řadě A, tak s rostoucím obsahem BaO v kompoziční řadě B. Při vysokých obsazích Nb₂O₅ dochází ke vzniku izolovaných fosfátových celků vedle klastrů a řetězců tvořených oktaedry NbO₆.

Studium transformace sklo-krystal bylo provedeno na dvou sloučeninách patřících do ternárního systému BaO-Nb₂O₅-P₂O₅: Ba₃Nb₂(PO₄)₄O₂ s 16,66 mol.% Nb₂O₅ (složení skla 3BaO.1Nb₂O₅.2P₂O₅) a BaNb₂P₂O₁₁ s 33,33 mol.% Nb₂O₅ (složení skla 1BaO.1Nb₂O₅.1P₂O₅). Měrná hmotnost polykrystalických vzorků je vyšší než měrná hmotnost odpovídajících skel 0,24-0,25 g.cm⁻³ ve shodě s teorií. MAS NMR spektra jader ³¹P ukázala na blízkou podobu uspořádání atomů fosforu ve sklech a korespondujících polykrystalických vzorcích. Spektra jader ³¹P měřená na spektrometru s vysokým magnetickým polem (18,8T) ukázala na dvě různé koordinace atomů fosforu ve sloučenině Ba₃Nb₂(PO₄)₄O₂. Bylo zjištěno, že sloučenina BaNb₂P₂O₁₁ vykazuje vyšší symetrii oktaedrů NbO₆ než sloučenina Ba₃Nb₂(PO₄)₄O₂. Ramanova spektroskopie i NMR spektroskopie poukázaly na obdobné rysy spekter skelných a krystalických vzorků.

Fosfátová skla ternárního systému BaO-MoO₃-P₂O₅ byla připravena a studována ve čtyřech řadách A: (50-x/2)BaO-xMoO₃-(50-x/2)P₂O₅, B: 50BaO-yMoO₃-(50-y)P₂O₅, C: 20BaO-zMoO₃-(80-z)P₂O₅ a D: (70-u)BaO-uMoO₃-30P₂O₅. Byla zjištěna oblast sklotvornosti tohoto systému pro skla připravená pomalým chladnutím taveniny na vzduchu a podařilo se získat stabilní sklo i s 10 mol.% P₂O₅ a 70 mol.% MoO₃. Teplota skelné transformace v kompoziční řadě A roste v rozmezí 0-40 mol.% MoO₃. Poté s dalšími přísadkami MoO₃ dochází k jejímu poklesu, zatímco koeficient teplotní roztažnosti v této kompoziční řadě vykazuje minimum při 50 mol.% MoO₃. V kompoziční řadě B však dochází pouze k nárůstu T_g v rozmezí 0-15 mol.% MoO₃ a koeficient teplotní roztažnosti se v této řadě téměř nemění. Byla zjištěna mimořádná termická stabilita vůči krystalizaci u skla o složení 35BaO-30MoO₃-35P₂O₅. V tomto systému byla též identifikována nová sloučenina Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂ vznikající krystalizací skla o složení 25BaO-50MoO₃-50P₂O₅, která má jinou strukturu než obdobná krystalická sloučenina připravena hydrotermální metodou. Z MAS NMR spekter jader ³¹P je patrné zkracování fosfátových řetězců při vestavování molybdátových strukturních jednotek. U skel s vysokým obsahem MoO₃ byla

NMR spektroskopii rovněž zjištěna přítomnost izolovaných PO_4 celků. Rozkladem těchto spekter pak byla určena kompoziční závislost fosfátových Q^n celků. Na Ramanových spektrech skel s nízkým obsahem MoO_3 dominuje vibrační pás 940-944 cm^{-1} s postranním pásem $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$, který je připisován vibracím koncových atomů kyslíku v molybdátových strukturních celcích (M-O⁻ and M=O). U skel s vysokým obsahem MoO_3 se na Ramanových spektrech objevuje pás 854 cm^{-1} , který je připisován vibracím vazeb Mo-O-Mo, což ukazuje na vznik klastrů tvořených oktaedry MoO_6 .

Závěrem této práce lze konstatovat, že vytyčené cíle práce byly splněny a získané výsledky byly zveřejněny v mezinárodních impaktovaných časopisech.

6. Literatura

- [1] H. Remy, Anorganická chemie, SNTL Praha 1971.
- [2] A.K. Varshneya, Fundamentals of inorganic glasses, 2nd edition, Society of Glass Technology, Sheffield 2013.
- [3] R.K. Brow, Review: the structure of a simple phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 1-28.
- [4] J. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, vol. 1, Interscience, New York, 1958.
- [5] A.E.R. Westman, Modern aspects of the vitreous state, ed. J.D. Mackenzie, Butterworths, London, 1960.
- [6] L. Koudelka, P. Mošner, I. Rösslerová, Fosfátová skla: Struktura-vlastnosti-aplikace, Sklář a keramik 7-8 (2013) 155-160.
- [7] K.J. Rao, Structural chemistry of glasses, Elsevier, Oxford 2002.
- [8] S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, Site connectivities in silver borophosphate glasses: New results from $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ rotational echo double resonance NMR spectroscopy, Solid State Nucl. Magn. Reson. 27 (2005) 65-76.
- [9] G. Tricot, B. Ragueneau, G. Silly, M. Ribes, A. Pradel, H. Eckert, P-O-B³ linkages in borophosphate glasses evidenced by high field $^{11}\text{B}/^{31}\text{P}$ correlation NMR, Chem. Commun. 51 (2015) 9284-9286.
- [10] Kolektiv autorů Katedry obecné a anorganické chemie, Metody charakterizace materiálů, Univerzita Pardubice, Pardubice 2012.
- [11] T.K. Khalil, A.R. Boccaccini, Heating microscopy study of the sintering behaviour of glass powder compacts in the binary system SiO₂-TiO₂, Mater. Lett. 56 (2002) 317-321.
- [12] G. Turrell, J. Corse, Raman microscopy-Developments and Applications, Academic press limited, London 1996.
- [13] P. Vandenabeele, Practical Raman spectroscopy: An introduction, Wiley, Belgium 2013.
- [14] M.J. Duer, Solid-state NMR spectroscopy, principles and applications, Blackwell Science Ltd, Cambridge 2002.
- [15] P. Mustarelli, The NMR information on phosphate glasses: A review, Phosphorus Res. Bull. 10 (1999) 25-36.
- [16] Y. Attafi, S. Liu, Conductivity and dielectric properties of Na₂O-K₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses with varying amounts of Nb₂O₅, J. Non-Cryst. Solids 447 (2016) 74-79.

- [17] D. Manzani, T. Gualberto, J.M.P. Almeida, M. Montesso, C.R. Mendonca, V.A.G. Riveira, L. De Boni, M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, Highly nonlinear $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses for optical fiber production, *J. Non-Cryst. Solids* 443 (2016) 82-90.
- [18] C.M. Chu, J.J. Wu, S.W. Yung, T.S. Chin, T. Zhang, F.B. Wu, Optical and structural properties of Sr-Nb-phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 939-945.
- [19] J.R. Martinelli, F.F. Sene, L. Gomes, Synthesis and properties of niobium barium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 263&264 (2000) 263-270.
- [20] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 63-71.
- [21] S.W. Yung, Y.S. Huang, Yi-Mu Lee, Y.S. Lai, An NMR and Raman spectroscopy study of $\text{Li}_2\text{O-SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *RSC Adv.* 3 (2015) 21025-21032.
- [22] A.A. Manshina, A.V. Povolotskiy, P.K. Olshin, A.A. Vasileva, V.A. Markov, I.A. Sokolov, Structure of lithium-niobium phosphate glass promising for optical phase elements creation with femtosecond laser radiation, *Glass Phys. Chem.* 41 (2015) 572-578.
- [23] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, Nonlinear optical properties of some niobium (V) oxide glasses, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 597-605.
- [24] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, S. Lebouiteux, Correlations between structural properties of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-NaPO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glasses and non-linear activities, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 228-234.
- [25] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, J-P. Amoureux, J-J. Videau, Solid-state NMR study of mixed network sodium-niobium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346 (2004) 75-79.
- [26] A. Flambard, J.J. Videau, L. Delevoye, T. Cardinal, C. Labrugère, C.A. Rivero, M. Couzi, L. Montagne, Structure and nonlinear optical properties of sodium-niobium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3540-3547.
- [27] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, S. Steuernagel, ^{93}Nb and ^{17}O NMR chemical shifts of niobiophosphate compounds, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 32 (2007) 34-43.
- [28] R.R. Rakhimov, V.J. Turney, D.E. Jones, S.N. Dobryakov, Yu.A. Borisov, A.I. Prokof'ev, A.I. Aleksandrov, Electron paramagnetic resonance and quantum-mechanical analysis of binuclear clusters in lithium-niobium phosphate glasses, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 6017-6021.

- [29] L. Ghussn, R.M.C.V. Reis, R.K. Brow, D.B. Baker, Color bleaching and oxygen diffusion in a niobium phosphate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 401 (2014) 96-100.
- [30] Z.N. Shtcheglova, T.V. Avlas, Stekloobrazovanije i nekotoryje svojstva stekol sistemy BaO-Nb₂O₅-P₂O₅, *Fiz. Khim. Stekla* 16 (1990) 879-883.
- [31] L. Koudelka, J. Pospíšil, P. Mošner, L. Montagne, L. Delevoye, Structure and properties of potassium niobato-borophosphate glasses *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 129-133.
- [32] Y.R. Zakis, A.R. Lusic, Y.L. Lagzdons, Color centers in tungsten phosphate glasses and amorphous tungsten trioxide films, *J. Non-Cryst. Solids* 47 (1982) 267-269.
- [33] F. Studer, A. Lebail, B. Raveau, Local environment of tungsten in mixed valence tungsten phosphate glasses: An EXAFS study, *J. Solid State Chem.* 63 (1986) 414-423.
- [34] O. Pinet, J.L. Dussossoz, C. David, C. Fillet, Glass matrices for immobilizing nuclear waste containing molybdenum and phosphorus, *J. Nucl. Mater.* 377 (2008) 307-312.
- [35] S.H. Morgan, R.H. Magruder, Raman spectra of Molybdenum Phosphate Glasses and Some Crystalline Analogues, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 753-756.
- [36] B. Bridge, N.D. Patel, Thermal analysis of molybdenum phosphate glasses between room temperature and the softening point, *Phys. Chem. Glasses* 27(6) (1986) 235-240.
- [37] 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.
- [38] 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. B* 111 (2007) 101-109.
- [39] G. Poirier, F.S. Ottoboni, F.C. Cassanjes, Á. Remonte, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Redox Behavior of Molybdenum and Tungsten in Phosphate Glasses, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 4481-4487.
- [40] 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.
- [41] J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, I. Gregora, Structure and properties of MoO₃-containing zinc borophosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 970-975.
- [42] T. Harada, H. Takebe, M. Kuwabara, Effect of B₂O₃ addition on the thermal properties and structure of bulk and powdered barium phosphate glasses. *J Am Ceram Soc.* 89 (2006) 247-250.

- [43] Joint Committee on powder diffraction standards. Swarthmore PA USA. International Centre of Diffraction Data.
- [44] J. Laugier, B. Bochu, LMGP-Suite, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Saint Martin d'Heres, France, <http://www.inpg.fr/LMGP>, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/> (12/2007).
- [45] L. Koudelka, I. Rösslerová, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Characterization and structural investigation of lead borophosphate glasses modified by tungsten oxide, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 377-384.
- [46] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70-76.
- [47] M. Zeyer-Düsterer, L. Montagne, G. Palavit, C. Jäger, Combined ^{17}O NMR and ^{11}B - ^{31}P double resonance NMR studies of sodium borophosphate glasses, *Solid State Nucl. Magn. Resonance* 27 (2005) 50-64.
- [48] Ya.S. Bobovich, Investigation of structure of phosphate glasses with Raman spectroscopy, *Opt. Spektrosk.* 13 (1962) 274-279.
- [49] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, Vibrational spectroscopy of cationsite interactions in phosphate glasses, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2739-2747.
- [50] R. Christensen, G. Olson, W.W. Martin, Ionic conductivity of mixed glass former $0.35\text{Na}_2\text{O}+0.65[\text{x}\text{B}_2\text{O}_3+(1-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5]$, *J. Phys. Chem B* 117 (2013) 16577-16586.
- [51] R.A. Nyquist, C.L. Putzig, M.A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Vol. 1, Academic Press, San Diego 1997.
- [52] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, *J. Mol. Struct.* 247 (1991) 1-16.
- [53] S.M. Hsu, J.J. Wu, S.W. Yung, T.S. Chin, T. Zhang, Y.M. Lee, C.M. Chu, J.Y. Ding, Evaluation of chemical durability, thermal properties and structure characteristics of Nb-Sr-phosphate glasses by Raman and NMR spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 14-19.
- [54] D.R. Lide (Ed.), *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton 200., pp. 9-52.
- [55] L. Koudelka, I. Rösslerová, Z. Černošek, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structure and properties of lead borophosphate glasses doped with molybdenum oxide, *Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol.* 53 (2012) 245-253.

- [56] R.K. Brow, D. Tallant, Structural design of sealing glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 396-406.
- [57] A.I. Efimov, L.P. Belorukova, I.V. Vasilkova, V.P. Tchetchev, *Properties of Inorganic Compounds*, Publishing Company Khimiya, St. Petersburg, 1989 (in Russian)
- [58] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 30-37.
- [59] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005 143.
- [60] G.T. Stranford, R.A. Condrate Sr., The Vibrational Spectra of α -MoPO₅ and α -NbPO₅, *J. Solid State Inorg. Chem.* 52 (1984) 248-253.
- [61] E.V. Murashova, V.K. Trunov, Y.A. Velikodnyi, Crystal structure of BaNb₂P₂O₁₁ and NbPO₅ compounds obtained in the BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ system, *Zh. Neorg. Khim.* 31 (1986) 1660-1663.
- [62] X. Wang, L. Liu, A.J. Jacobson, Hydrothermal synthesis and structures of Ba₃(NbO)₂(PO₄)₄ and Co₃(NbO)₂(PO₄)₄(H₂O)₁₀, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2774-2278.
- [63] G. Walter, U. Hoppe, T. Baade, R. Kranold, D. Stachel, Intermediate range order in MeO-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 217 (1997) 299-307.
- [64] J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, G. Tricot, I. Gregora, Glass-forming ability and structure of ZnO-MoO₃-P₂O₅ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010), 2509-2516.
- [65] L. Koudelka, I. Rosslerová, J. Holubová, P.r Mošner, L. Montagne, Structural study of PbO-MoO₃-P₂O₅ glasses by Raman and NMR spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2816-2821.
- [66] B.V.R. Chowdari, K.L. Tan, W.T. Chia, Structural and physical characterization of Li₂O:P₂O₅:MO₃ (M=Cr, Mo, W) ion conducting glasses, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 293 (1993) 325-336.
- [67] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Barium molybdate and barium tungstate nanocrystals synthesized by a cyclic microwave irradiation, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 955-959.
- [68] P. Kierkegaard, On the crystal structure of (MoO₂)₂P₂O₇, *Ark. Kemi* 19 (1962) 1-14.
- [69] P. Kierkegaard, On the crystal structure of MoO₂(PO₃)₂, *Ark. Kemi* 18 (1961) 521-533.

- [70] R. Masse, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Crystal Structures of Phosphomolybdate Salts: $\text{Pb}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, *J. Solid State. Chem.* 58 (1985) 157-163.
- [71] C.S. Ray, D.E. Day. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochim. Acta.* 280-281 (1996) 163-174.

Publikace vztahující se k tématu disertační práce

1. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Beneš, Thermal behavior and the properties of BaO-B₂O₃-P₂O₅ glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 124 (2016) 1161-1168.
2. L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, Z. Černošek, L. Montagne, B. Revel, Structural investigation of BaO-B₂O₃-P₂O₅ glasses by NMR and Raman spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, 1119 (2016) 212.-219.
3. L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structure-property relationships in barium borophosphate glasses modified with niobium oxide, *J. Non-Cryst. Solids*, 437 (2016) 64-71.
4. L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structure and properties of barium niobophosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 459 (2017) 68-74.
5. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, J. Trebosc, Glass to crystal transformation in the ternary BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ system, *J. Mol. Struct.* 1143 (2017) 472-477.
6. L. Koudelka, P. Kalenda, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structural study of BaO-MoO₃-P₂O₅ glasses by Raman and NMR spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 114-121
7. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Beneš, Z. Černošek, Thermal properties and crystallization of BaO-MoO₃-P₂O₅ glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.* (submitted)

Ostatní publikace

8. L. Koudelka, I. Rösslerová, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Characterization and structural investigation of lead borophosphate glasses modified by tungsten oxide, *J. Alloys Compd.*, 658 (2016) 377-384.
9. A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, P. Mošner, L. Koudelka, P. Kalenda, Lithium-Ion Mobility in Quaternary Boro-Germano-Phosphate Glasses, *J. Phys. Chem. B*, 120 (2016) 3978-3987.

Příspěvky na konferencích

1. P. Kalenda, I. Rösslerová, L. Koudelka, Lead borophosphate glasses modified by tungsten oxide, Development of Materials Science in Research and Education, Lednice, 8. - 12.9 2014, Sborník str. 22, ISBN 978-80-260-6599-9. (přednáška)
2. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, Z. Černošek, Studium vlastností a struktury borofosfátových skel barnatých, 67. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry, 7. – 11.9. 2015 (poster)
3. P. Kalenda, L. Koudelka, Thermal properties and crystallization of alkaline-earth borophosphate glasses, XXI. ročník odborného semináře doktorandů „Anorganické nekovové materiály“, Praha, 10. - 11.2 2015, Sborník ANM 2015 str. 34. (přednáška)
4. P. Kalenda, L. Koudelka, Borofosfátová skla olovnatá modifikovaná přísadkou oxidu wolframového, Česká a slovenská konference o skle, Žďár nad Sázavou, 5. – 7.11 2014, str. 36, ISBN 978-80-7080-902-0 (poster)
5. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, Z. Černošek, Speciální optická skla na bázi borofosfátů barnatých, 3. mezinárodní chemicko-technologická konference, Mikulov, 13. – 15.4. 2015, p.14., ISBN 978-80-86238-79-1 (poster)
6. P. Kalenda, L. Koudelka, Characterization and structural investigation of lead borophosphate glasses modified by tungsten oxide, XX. workshop of PhD students „Inorganic non-metallic materials“, Prague, 10. - 11.2 2016, Sborník ANM 2016 str. 6. (přednáška)
7. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses and their crystallization, SGT Centenary conference & ESG 2016, Sheffield UK, 4. – 8.9. 2016. (poster)
8. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Investigation of barium borophosphate glasses modified with niobium oxide, Solid state chemistry, Praha, 18. – 23.9. 2016. (poster)
9. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, Mixed alkali effect in lithium-sodium phosphate glasses modified with tungsten oxide, 5th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Czech Republic, 10.4.-12.4. 2017. (poster)
10. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, P. Simon, Investigation of BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses, Slovak and Czech glass conference & seminar on defects in glass, Trenčianske Teplice, Slovakia, 28.6.-30.6. 2017, Sborník str. 40. (poster)
11. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structure-property relationships in BaO-Nb₂O₅-P₂O₅ glasses, The 9th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts and the 2nd International Conference on Phosphate Materials, Oxford, UK, 24.7.-28.7. 2017, Sborník str. 150. (poster)

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Studium struktury a vlastností fosfátových a borofosfátových skel barnatých modifikovaných oxidy niobu a molybdenu
Autor práce	Ing. Petr Kalenda
Obor	Chemie a technologie anorganických materiálů
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.
Anotace	V práci byla připravena a studována fosfátová a borofosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem niobičným a molybdenovým v systémech BaO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , BaO-B ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ , BaO-Nb ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ a BaO-MoO ₃ -P ₂ O ₅ . Byly stanoveny jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti. Termické chování skel bylo studováno pomocí DTA, dilatometrie a žárové mikroskopie. Z termoanalytických křivek skel byly získány hodnoty teplot skelné transformace, krystalizační teploty a dilatometrické teploty měknutí. Dále byla studována struktura těchto skel pomocí Ramanovy spektroskopie a MAS NMR spektroskopie jader ³¹ P, ¹¹ B a ⁹³ Nb.
Klíčová slova	Fosfátová skla Borofosfátová skla Termická analýza Struktura skel NMR spektroskopie Ramanova spektroskopie

LIBRARY DATABASE SPECIFICATION

Title	Study of structure and properties of barium phosphate and borophosphate glasses modified by niobium and molybdenum oxides
Author	Ing. Petr Kalenda
Specialization	Chemistry and technology of inorganic materials
Year of defense	2017
Supervisor	prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.
Annotation	Barium phosphate and borophosphate glasses modified with niobium and molybdenum oxide were prepared and studied in BaO-B ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ , BaO-B ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ , BaO-Nb ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ and BaO-MoO ₃ -P ₂ O ₅ systems in this work. Basic physico-chemical properties were determined. Thermal properties of these glasses were studied with DTA, dilatometry and hot-stage microscopy. The values of glass transition temperature, crystallization temperature and dilatometric softening temperature were obtained from thermoanalytical curves. Structure of these glasses was studied by Raman spectroscopy and MAS NMR of ³¹ P, ¹¹ B and ⁹³ Nb nuclei.
Keywords	Phosphate glasses Borophosphate glasses Thermal analysis Glass structure NMR spectroscopy Raman spectroscopy