

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE**

**BOROFOSFÁTOVÁ SKLA BARNATÁ
MODIFIKOVANÁ OXIDEM MOLYBDENOVÝM
A WOLFRAMOVÝM**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**AUTOR PRÁCE: Bc. Filip Zikmunda
VEDOUCÍ PRÁCE: Prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.**

2019

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

**BARIUM BOROPHOSPHATE GLASSES MODIFIED
WITH MOLYBDENUM AND TUNGSTEN OXIDE**

THESIS

AUTHOR: Bc. Filip ZIKMUNDA

SUPERVISOR: Prof. Ing. Ladislav KOUDELKA, DrSc.

2019

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 5. 5. 2019

Bc. Filip Zikmunda

Je mojí milou povinností na tomto místě poděkovat prof. Ing. Ladislavu Koudelkovi, DrSc. za odborné vedení diplomové práce, přátelský přístup, za pomoc a trpělivost, se kterou se mi věnoval v průběhu diplomové práce i celého studia. Dále mé poděkování patří Ing. Petru Kalendovi, Ph.D. za pomoc, rady a konzultace, které mi poskytoval v průběhu celé diplomové práce.

SOUHRN

V diplomové práci byla připravena nová borofosfátová skla barnatá modifikovaná přísádky oxidu molybdenového a wolframového. Skla byla studována v kompozičních řadách $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C). V obou systémech se podařilo získat homogenní skelné vzorky s obsahem 0-60 mol. % MoO_3 i WO_3 . Dále byla připravena skla v kompozičních řadách $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ (řada B) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (řada D) s obsahem $y = 0-12$ mol.% B_2O_3 . Celkem bylo v těchto čtyřech řadách připraveno 25 vzorků skel. Byly stanoveny základní charakteristické vlastnosti připravených skel, jako jsou měrná hmotnost, molární objem a teplota skelné transformace. Teplota skelné transformace modifikovaných MoO_3 v řadě A s růstem obsahu oxidu molybdenového postupně klesá v rozmezí $557-422^\circ\text{C}$, zatímco u obdobných skel modifikovaných oxidem wolframovým (řada C) hodnota T_g mírně vzrůstá s růstem obsahu WO_3 z hodnoty 557°C a dosahuje svého maxima 619°C při 40 mol.% WO_3 a pak mírně klesá na 593°C u skla s 60 mol.% WO_3 . Měření rychlosti rozpouštění skel (DR) ukázalo na vysokou chemickou stabilitu obou typů modifikovaných skel, skla modifikovaná WO_3 měla hodnoty DR v rozmezí $2,3-4,3 \times 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Struktura skel byla studována pomocí MAS NMR jader ^{31}P a ^{11}B . Podle těchto studií při vestavování molybdátových i wolframátových celků do strukturní sítě skel v řadách A a C dochází ke zkracování fosfátových řetězců a náhradě vazeb P-O-P vazbami P-O-Mo, resp. P-O-W. Současně dochází též ke konverzi části celků BO_4 na celky BO_3 , který u skel s maximálním obsahem MoO_3 (WO_3) činí téměř 40%. Protože rozptyl Ramanova záření je na molybdátových i wolframátových strukturních celcích mnohem efektivnější než na fosfátových tetraedrech, mizí v těchto spektrech u skel s více než 20 mol.% MoO_3 (WO_3) informace o fosfátových strukturních celcích. Při nízkých obsazích MoO_3 (WO_3) dominuje těmto spektrům vibrační pás 932 cm^{-1} (skla s MoO_3) nebo 929 cm^{-1} (skla s WO_3) připisovaný vibracím vazeb Mo-O, resp. W-O v izolovaných oktaedrech MO_6 . U skel s vysokým obsahem MoO_3 (WO_3) se pak vyskytuje ve spektrech ještě široký pás připisovaný vibracím vazeb M-O-M propojujícím navzájem vrcholy oktaedrů MO_6 . Zakrystalované práškové vzorky skel byly pak studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie. Rentgenová difrakční analýza těchto vzorků vedla k identifikaci vzniklých krystalických fází. Výsledky Ramanovy spektroskopie byly v dobrém souhlasu s RTG analýzou.

SUMMARY

In this thesis new barium borophosphate glasses modified with molybdenum oxide and tungsten oxide were prepared and studied. Basic glass series have the following composition: $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (series A) and $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (series C). Homogenous glass samples were obtained in a broad compositional range with 0-60 mol% MoO_3 or WO_3 . Another two compositional series were prepared with a constant content of 20 mol% of the modifying oxides MoO_3 (WO_3): $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ (series B) and $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (series D) with $y = 0-12$ mol.% B_2O_3 . Altogether in these four series 25 glass samples were prepared and studied. Basic characteristic parameters of new prepared glasses as density, molar volume and glass transition temperature were determined. Glass transition temperature of MoO_3 -modified glasses decreases in the series A with increasing MoO_3 content within the range of $557-422^\circ\text{C}$, while in the similar series C modified with tungsten oxide T_g slightly increases with the increasing WO_3 content from 557°C up to a maximum of 619°C at 40 mol.% WO_3 and then slightly decreases to 593°C at the glass with 60 mol.% WO_3 . Measurement of the dissolution rate (DR) showed on a high chemical durability of both types of modified glasses. WO_3 -containing glasses revealed DR values in the range of $2.3-4.3 \times 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Glass structure was studied using ^{31}P and ^{11}B MAS NMR. The incorporation of molybdate and tungstate structural units into the glass network in the series A and C results in the shortening of phosphate chains and the replacement of P-O-P linkages by P-O-Mo or P-O-W linkages, respectively. Simultaneously a partial conversion of BO_4 units into BO_3 takes place and in glasses with the highest content of MoO_3 (WO_3) it amounts nearly 40%. As the Raman scattering at the molybdate and tungstate units is much more effective than on phosphate tetrahedral units, at the glasses with more than 20 mol.% MoO_3 (WO_3) the structural information on phosphate units vanishes. In the Raman spectra with a low MoO_3 (WO_3) content, there is a dominant vibrational band at 932 cm^{-1} (MoO_3 -glasses) or at 929 cm^{-1} (WO_3 -glasses), ascribed to the vibration of terminal Mo-O bonds or W-O bonds in MO_6 octahedra. Raman spectra of glasses with a high MoO_3 (WO_3) content reveal also a strong broad band, ascribed to the formation of M-O-M bonds. X-ray diffraction analysis of annealed powder glasses revealed crystalline compounds formed during their heat treatment. The obtained Raman spectra of the annealed samples were in a good agreement with the XRD analysis.

1. ÚVOD	1
2. TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1. SKELNÉ MATERIÁLY	2
2.2. STRUKTURNÍ TEORIE VZNIKU SKEL	2
2.3. OXIDOVÁ SKLA	5
2.4. FOSFÁTOVÁ SKLA	6
2.5. BOROFOSFÁTOVÁ SKLA	8
2.6. BOROFOSFÁTOVÁ SKLA S OXIDEM MOLYBDENOVÝM	11
2.7. BOROFOSFÁTOVÁ SKLA S OXIDEM WOLFRAMOVÝM	22
2.8. SPEKTROSKOPICKÉ METODY STUDIA STRUKTURY SKEL	28
2.8.1. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	28
2.8.2. NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE	30
2.9. TERMOANALYTICKÉ METODY CHARAKTERIZACE SKELNÝCH MATERIÁLŮ	33
2.9.1. DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA A DIFERENČNÍ SKENOVAČÍ KALORIMETRIE	34
2.9.2. DILATOMETRIE	34
2.9.3. ŽÁROVÁ MIKROSKOPIE (HOT-STAGE MICROSCOPY – HSM)	35
2.10. RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA	36
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1. PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
3.1.1. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	38
3.1.2. PŘÍPRAVA VZORKŮ SKEL	38
3.1.3. PŘÍPRAVA VZORKŮ SKEL PRO STUDIUM JEJICH VLASTNOSTÍ	38
3.2. CHARAKTERIZACE SKEL	39
3.2.1. STANOVENÍ MĚRNÉ HMOTNOSTI (ρ) A MOLÁRNÍHO OBJEMU (V_M) PŘIPRAVENÝCH SKEL	39
3.2.2. STANOVENÍ CHEMICKÉ ODOLNOSTI SKEL	40
3.2.3. TERMICKÁ ANALÝZA	40
3.2.4. DILATOMETRIE A TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA	41
3.2.5. ŽÁROVÁ MIKROSKOPIE	42
3.2.6. NMR SPEKTROSKOPIE	43
3.2.7. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	43
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	44
4.1. BOROFOSFÁTOVÁ SKLA BARNATÁ MODIFIKOVANÁ OXIDEM MOLYBDENOVÝM	44
4.1.1. CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	44
4.1.2. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI SKEL	45
4.1.2.1. Měrná hmotnost a molární objem	45
4.1.2.2. Chemická odolnost	47
4.1.3. TERMICKÁ ANALÝZA	48
4.1.3.1. Diferenční termická analýza	48
4.1.3.2. Dilatometrická měření	52
4.1.3.3. Žárová mikroskopie	54
4.1.4. STUDIUM STRUKTURY SKEL SPEKTROSKOPICKÝMI METODAMI	56
4.1.4.1. MAS NMR spektra jader ^{31}P	56
4.1.4.2. MAS NMR spektra jader ^{11}B	57
4.1.4.3. Ramanova spektroskopie	61

4.2. BOROFOSFÁTOVÁ SKLA BARNATÁ MODIFIKOVANÁ OXIDEM WOLFRAMOVÝM	64
4.2.1. CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	64
4.2.2. FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI SKEL	65
4.2.2.1. Měrná hmotnost a molární objem	65
4.2.2.2. Chemická odolnost	67
4.2.3. TERMICKÁ ANALÝZA	68
4.2.3.1. Diferenční termická analýza	68
4.2.3.2. Termomechanická analýza	71
4.2.3.3. Žárová mikroskopie	73
4.2.4. STUDIUM STRUKTURY SKEL SPEKTROSKOPICKÝMI METODAMI	75
4.2.4.1. MAS NMR spektra jader ³¹ P	75
4.2.4.2. MAS NMR spektra jader ¹¹ B	77
4.2.4.3. Ramanova spektroskopie	80
4.3. KRYSTALIZACE BOROFOSFÁTOVÝCH SKEL	83
5. ZÁVĚR	88
6. LITERATURA	91

1. ÚVOD

Křemičitá skla mají v českých zemích dlouholetou tradici a bohatou historii. I v současné době má české sklářství zvuk v celém světě, a proto jsou výuka a výzkum skel rozvíjeny i na českých vysokých školách. Křemičitá skla jsou tradičně doménou pražských škol, kde jsou na VŠCHT Praha vyučována pracovníky Ústavu skla a keramiky. Nicméně i na pardubické VŠCHT byl v 80. letech zaveden předmět Skelné materiály ve specializaci Materiálové inženýrství, a tak je chemie a technologie výroby skla vyučována na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice. Kromě tradičních silikátových skel jsou předmětem bádání též skla fosfátová, borátová, chalkogenidová či halogenidová. Tyto druhy skel nejsou vyráběny v průmyslovém měřítku v takovém množství jako skla silikátová, ale mají řadu různých aplikací například v elektrotechnice, optice, optoelektronice, letectví aj.

Vlastnosti skel byly známy již v minulých stoletích a technologie výroby skel se vyvíjela. Významným pokrokem 20. století bylo například zavedení výroby plochého skla metodou Pilkingtonovou nebo aplikace elektrických pecí pro tavení skla. Současně docházelo k rozvoji experimentálních metod aplikovaných pro studium struktury skel. Jako příklad lze například uvést metody využívající interakci skla s rentgenovým zářením – EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), nebo difrakci neutronů na skelných materiálech. Velký rozvoj zaznamenaly též metody nukleární magnetické rezonance, zejména nové metodiky jako MAS-NMR, dvoudimenzionální NMR či pulzní technika, které umožňují získat mnoho nových informací o uspořádání krátkého a středního dosahu ve sklech. Pro studium skel jsou dále využívány i metody vibrační spektroskopie (IČ a Ramanova spektroskopie), které jsou pro současné výzkumné laboratoře ekonomicky dostupnější než výše uvedené techniky. Vývoj Ramanovských spektrometrů vybavených laserovou excitací vedl k širšímu používání této techniky, a to nejen pro výzkum skel.

Na katedře obecné a anorganické chemie FCHT je velká pozornost věnována fosfátovým a borofosfátovým sklům, která mají uplatnění jako materiály pro laserové a biomedicínské aplikace, zátavové materiály, smalty nebo jako materiály pro imobilizaci radioaktivních odpadů. Fosfátová a borofosfátová skla jsou na KOAnCh studována již od roku 1997. Předkládaná diplomová práce je věnována studiu borofosfátových skel barnatých modifikovaných oxidem molybdenovým a oxidem wolframovým. Cílem této práce byla syntéza a studium vlastností připravených skel a rovněž studium struktury skel s aplikací Ramanovy spektroskopie a NMR spektroskopie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Skelné materiály

První skla využívaná člověkem byla nalezena v přírodě. Jednoduchá opracování obsidiánu za vzniku ostrých hran umožnila výrobu nožů, šípových hrotů a dalších řezných nástrojů. Tato přírodně vyskytující se skla vznikající chlazením lávy obsahují široké spektrum látek zahrnujících oxidy alkalických a přechodných kovů. Hlavní složkou těchto materiálů je však oxid křemičitý.

Jelikož se přírodní skla osvědčila jako použitelná pro člověka, není překvapením, že vznikla potřeba vyrábět je cíleně. Prvními vyráběnými typy skel byla skla silikátová. Až do roku 1900 bylo známo pouze velmi málo nesilikátových skel. Výsledkem byl vznik prvních teorií, které byly založené na poznacích silikátových tavenin a struktuře silikátových krystalů [1]. Pomocí těchto teorií byla snaha vysvětlit, proč některé látky tvoří skla a jiná netvoří. Předpokládá se v nich, že některé unikátní vlastnosti tavenin vedou ke vzniku skla, zatímco absence těchto vlastností naopak zabraňuje vzniku skla z materiálů. Souhrnně jsou označovány jako strukturní teorie vzniku skel. V posledních letech známe celou řadu nesilikátových skel. Víme také, že i polymery a kovy je možno připravit ve skelném stavu stejně tak jako celou řadu neoxidových anorganických materiálů. Teorie již neřeší, proč daný materiál tvoří sklo, ale spíše co je třeba udělat pro to, aby z daného materiálu sklo vzniklo. Jelikož se zaměření z řízení tvorby skla úpravou složení přesunulo na řízení tvorby skla úpravou technologických procesů, významně stoupla potřeba znát kinetické procesy zodpovědné za vznik skla. Kinetické teorie vzniku skel pak z velké části nahradily teorie strukturní.

2.2. Strukturní teorie vzniku skel

Pravděpodobně první a nejjednodušší teorie vzniku skel byla založená na pozorováních Goldschmidta [2], který tvrdil, že skla obecného vzorce R_nO_m vznikají nejlépe, pokud je poloměr kationtu R a aniontu kyslíku O v poměru 0,2 až 0,4. Jelikož poměr poloměrů v této oblasti má sklon k tvorbě kationtů obklopených čtyřmi ionty kyslíku v tetraedrickém uspořádání, Goldschmidt věřil, že pouze taveniny obsahující tetraedricky koordinované kationty mohou tvořit při chlazení sklo. Toto tvrzení bylo čistě empirické bez dodatečného vysvětlení, proč by měla být tetraedrická koordinace výhodná pro vznik skla.

O několik let později publikoval Zachariasen [3] článek, který rozšiřoval myšlenky Goldschmidta a pokusil se vysvětlit, proč jsou určité koordinace výhodné pro vznik skla.

Ačkoli byl článek zamýšlen pouze jako osvětlení problematiky vzniku skel, stal se základem pro nejvíce používané modely skelných struktur v literaturách o anorganických sklech. Zachariasen podotknul, že silikátové krystaly, které ochotně vytvářejí skla po roztavení a ochlazení, mají poté pozměněnou síťovou strukturu. Tato struktura, stejně jako u krystalů, obsahuje tetraedry, které jsou navzájem propojené přes všechny čtyři vrcholy, ale tato síť není periodická a symetrická jako u krystalů. Tyto síť se šíří ve všech třech směrech, takže průměrné vlastnosti jsou stejné. Skla jsou proto izotropní materiály. Zachariasen tvrdí, že schopnost tvořit takové síť je základní podmínkou pro vznik skla. Potom, co stanovil, že vznik skelné sítě je nezbytný pro vznik skla, zvažoval Zachariasen strukturní uspořádání, která by měla schopnost takové sítě tvořit. Za prvé tvrdil, že žádný kyslíkový atom nemůže být propojen s více než dvěma kationty sítě. Vyšší koordinace kyslíkových kationtů zabraňuje variacím v úhlech vazeb kyslík-kationt-kyslík, které jsou důležité pro vznik neperiodické sítě. Zachariasen dále podotknul, že v době jeho práce byla známa pouze skla se síťotvornými kationty buďto v triangulární (B_2O_3) nebo tetraedrické (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5) koordinaci. Následně zobecnil toto pozorování tvrzením, že počet kyslíkových atomů obklopujících kationty sítě musí být malý, konkrétně tři nebo čtyři. Zachariasen sám říká, že toto pravidlo je čistě empirické a je založeno pouze na neznalosti jakéhokoli skla, ve kterém by bylo koordinační číslo jiné než tři nebo čtyři. Vytvoření sítě, ve které jsou kationty od sebe vzdálené tak, jak je to možné, vyžaduje, aby byl kyslíkový polyedr propojen pouze v rozích a nesdílel žádné hrany či strany. Na závěr tvrdí, že síť může být trojrozměrná, pokud jsou sdíleny alespoň tři vrcholy každého kyslíkového polyedru.

Myšlenky Zachariasena lze shrnout takto: (1) Vznik oxidového skla může nastat tehdy, pokud materiál obsahuje velké zastoupení kationtů, které jsou obklopeny buďto kyslíkovými trojúhelníky nebo tetraedry. (2) Tyto polyedry jsou navzájem propojeny pouze skrze vrcholy. (3) Některé atomy kyslíku jsou propojeny pouze se dvěma kationty a netvoří vazby s dalšími kationty. V podstatě bod (1) říká, že musí být dostatek kationtů v síti, aby byl možný vznik kontinuální struktury, bod (2) tvrdí, že síť je otevřenou strukturou a bod (3) poukazuje na to, že musí existovat dostatek vazeb spojujících síťové polyedry.

Stojí za to podotknout, že Zachariasen pouze poukazuje na podmínky, při kterých sklo může vzniknout. Dále říká, že tavenina musí být chlazená za vhodných podmínek, aby z ní bylo možné sklo vytvořit. Tím předpověděl další teorie založené na kinetické podstatě vzniku skel. Množství dalších tvrzení od Zachariasena se stala základem pro modely skelných struktur souhrnně označované jako teorie nahodile neuspořádané sítě.

Výraz „nahodile neuspořádaná síť“ (angl. random network) se nevyskytuje v původní práci Zachariasena. Ten označil skelnou strukturu jako skelnou síť. Také říká, že skelná síť není úplně náhodná kvůli omezení minimálních mezijaderných vzdáleností. Ve výsledku všechny mezijaderné vzdálenosti nejsou stejně pravděpodobné a pozorované difrakční obrazce z rentgenové analýzy jsou přirozeným následkem přítomnosti skelné sítě.

Několik dalších teorií je založeno na vlastnostech vazeb v materiálech. Například Smekal [4] tvrdil, že skla z taveniny vznikají tehdy, pokud obsahují vazby vyskytující se mezi kovalentním a iontovým charakterem. Jelikož čistě iontové vazby postrádají směrovou orientaci, netvoří látky vysoce iontové síťové struktury. Naproti tomu látky vysoce kovalentní mají sklon ke vzniku ostře definovaných vazebných úhlů, což brání vzniku neperiodické sítě. Sklotvorné látky tudíž spadají do kategorií anorganických látek, které obsahují vazby částečně iontové a částečně kovalentní nebo anorganických či organických látek, které tvoří řetězovité struktury s kovalentními vazbami podél řetězce a van der Waalsovými vazbami mezi řetězci.

Stanworth [5] se snažil kvantifikovat koncept smíšených vazeb použitím Paulingova modelu částečné iontovosti. Rozdělil oxidy do 3 skupin na základě elektronegativity kationtů. Jelikož aniontem je pokaždé kyslík, je tento přístup identický roztrídění částečné iontovosti podle vazeb kationt-aniont. Kationty, které tvoří vazby s kyslíkem s iontovým podílem kolem 50 %, fungují jako síťotvorné (skupina 1) a vytvářejí skla dobře. Kationty s trochu menší elektronegativitou (skupina 2), které tvoří o něco více iontové vazby s kyslíkem, nemohou tvořit sklo samostatně, ale mohou částečně nahradit kationty z první skupiny ve skelné síti. Jelikož se tyto ionty pohybují na rozhraní mezi těmi, které skla vytvářejí a těmi, které skla nevytvářejí, označují se jako intermediární (podmíněně sklotvorné). Na závěr kationty s velmi nízkou elektronegativitou, a tudíž tvořící velmi iontové vazby s kyslíkem, se na tvorbě skelné sítě nepodílejí vůbec. Tyto ionty slouží pouze pro modifikaci skelné sítě vytvořené síťotvornými oxidy a označují se proto modifikátory.

Síla vazby je také používána jako kritérium pro odhadování sklotvornosti. Sun [6] konstatoval, že silné vazby zabraňují reorganizaci taveniny do krystalické struktury během chlazení, a tudíž podporují vznik skla. V tomto případě byla síla vazby definována jako energie potřebná pro disociaci oxidu na jeho jednotlivé atomy v plynné fázi. Jelikož experimentální hodnoty pro tuto energii zahrnují příspěvky ze všech vazeb kationt-aniont, je síla jedné vazby určena dělením disociační energie počtem koordinovaných vazeb – např. dělení čtyřmi pro tetraedricky koordinovaný ion křemíku. Použití tohoto kritéria dává výsledky podobné jako u Stanworthovy teorie rozdělení kationtů na síťotvorné, podmíněně

sklotvorné a modifikující. Přestože tento model vykazuje výsledky, které jsou kompatibilní s empirickým pozorováním, nepřispěl ničím ke konkrétnímu pohledu na proces vzniku skla.

Aplikace tohoto modelu na oxidy s jedním kationtem přispívá málo k informacím získaných ze Sunova modelu, avšak předpovídá velmi dobře výbornou sklotvornost oxidu boritého. Rozšířením na binární a ternární systémy však získáme předpověď, že ochota tvořit sklo by měla být zvýšena pro složení v blízkosti jejich eutektického bodu. Tento často pozorovaný jev je nazýván jako „liquidus temperature effect“. Tvorba skla v binárním systému $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ v blízkosti eutektického bodu je často uváděna jako příklad tohoto jevu. Rawson [7] dále podotýká, že Sun [6] přehlédl důležitou roli teploty v jeho modelu. Navrhuje, že vysoké teploty tání ukazují na značnou energii, která je zapotřebí pro přerušování vazeb. Naproti tomu, nízké body tání naznačují, že je zapotřebí daleko menší energie. Z toho vyplývá, že materiál s velkou pevností chemické vazby a nízkým bodem tání bude daleko lépe tvořit sklo než materiál s podobně silnou vazbou, ale daleko vyšším bodem tání.

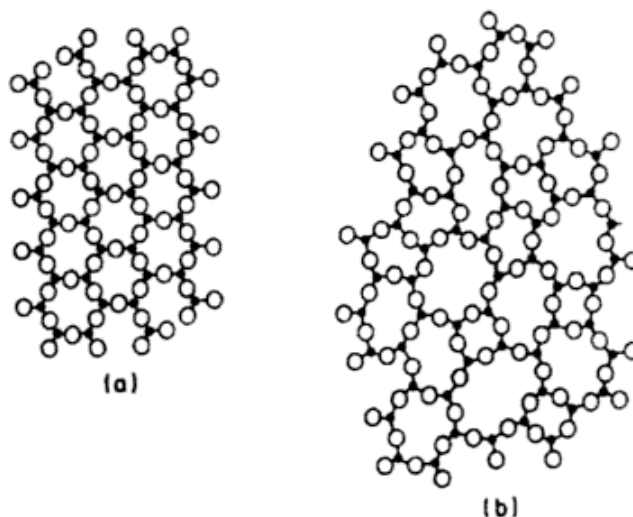
2.3. Oxidová skla

Anorganická oxidová skla patří mezi důležité anorganické materiály, které jsou obvykle vyráběny tak, aby byly průhledné ve viditelné oblasti spektra. Poněvadž skla jsou svým charakterem amorfni materiály, nevykazují optickou anizotropii, která je charakteristická pro některé krystaly.

Struktura typických dvousložkových skel, tvořená sklotvornými oxidy B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 a P_2O_5 , je popisována jako trojrozměrná nekonečná síť jednotek s pravidelným uspořádáním na krátkou vzdálenost, které chybí uspořádání na dlouhou vzdálenost. Většina skel je připravována tavením síťotvorných oxidů s modifikujícími oxidy. Důležitým rozdílem mezi krystalickým a amorfni materiálem je možnost změny složení, čímž lze dosáhnout též změny vlastností skel. Skelné materiály absorbují světelnou energii v ultrafialové oblasti z důvodu přeskočení elektronů mezi valenčním a vodivostním pásem a v infračervené oblasti z důvodu molekulárních vazebných vibrací.

Schopnost sklotvornosti oxidů je výsledkem elementárních vlastností chemické vazby. Prvky, které jsou umístěny na levé straně periodické tabulky, vytvářejí s kyslíkem iontové sloučeniny z důvodu velkého rozdílu elektronegativit mezi kyslíkem a atomy elektro pozitivních kovů. Prvky, které jsou blíže u kyslíku, vytvářejí vazby s kyslíkem s rostoucím podílem kovalentnosti a současně klesá hodnota koordinačního čísla těchto prvků. Ze skutečnosti, že kyslík je schopen tvořit dvojnásobné kovalentní vazby vyplývá, že je

vhodný ke spojování strukturních jednotek majících koordinační čísla 3, 4 nebo 6. Tím lze vytvářet souvislou, trojrozměrnou, vysoce polymerní síťovou strukturu.



Obr. 1. Schématické znázornění struktury (a) hypotetické krystalické sloučeniny A_2O_3 , (b) skelné sloučeniny o stejném složení [8].

Skla mohou být vytvářena mnoha možnými kombinacemi síťotvorných oxidů a oxidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, které vystupují jako modifikátory.

Přidávky takzvaných intermediárních oxidů (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , a dalších) do skel, vedou ke značnému nárůstu počtu možných skelných materiálů se speciálními fyzikálními vlastnostmi. Oblast sklotvornosti se často nachází v oblasti eutektického složení, což lze interpretovat jako oblast složení se ztíženou krystalizací v důsledku neuspořádanosti struktury. Vestavění těchto modifikátorů do skel mění také zásadně vlastnosti skel. Obvykle dojde ke snížení molárního objemu a teploty skelného přechodu kvůli sníženému stupni zesílení struktury.

2.4. Fosfátová skla

Oxid fosforečný patří mezi nejznámější sklotvorné oxidy stejně jako oxid křemičitý nebo oxid boritý. Fosfátová, borátová a silikátová skla mají ovšem poměrně rozdílné chemické vlastnosti, které jsou odvozeny z chemických vlastností samotných oxidů [9].

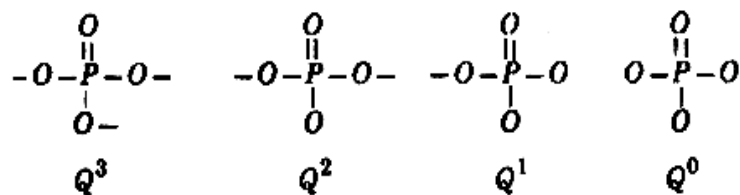
Čistý P_2O_5 je extrémně nestabilní na vlhkém vzduchu a přidavek většiny kovových oxidů proto zlepšuje chemickou stabilitu fosfátových skel. Naopak čistý SiO_2 je charakterizován relativně vysokým bodem tání a přidávky oxidů vedou ke snížení jeho bodu

tání a snadnější zpracovatelnosti silikátových skel. Poměrně značné rozdíly jsou i v optických vlastnostech silikátových a fosfátových skel. Například fosfátová skla ve srovnání se skly silikátovými vykazují vynikající propustnost pro ultrafialové světlo. Z hlediska objemového silikátová skla jasně dominují nad jinými druhy skel, nicméně fosfátová skla v poslední době nacházejí nové zajímavé aplikace například v optoelektronice, ukládání radioaktivních odpadů nebo v biomedicině. První ucelená studie pojednávající o fosfátových sklech byla sepsána Van Wazerem v roce 1951 [10] a z hlediska struktury dále rozvíjena Westmanem v roce 1960 [11].

Studie fosfátových skel se většinou zabývají nejen jejich vlastnostmi, ale též jejich strukturou a hledáním relací mezi složením skla, jeho strukturou a vlastnostmi. Přehledný článek o struktuře fosfátových skel byl publikován v roce 1991 S. W. Martinem [12] a na něj o deset let později navázal rozsáhlým článkem o struktuře jednoduchých fosfátových skel R. K. Brow [13]. V posledních dvaceti letech se též rozrostly experimentální metodiky studia struktury skel o nové metody, jako nukleární magnetická rezonance nebo rozptyl neutronů na amorfních látkách. Tyto metody umožňují získat nové informace jak o uspořádání krátkého dosahu ve sklech (short-range order), tedy nejbližšího koordinačního okolí jednotlivých atomů, tak též o uspořádání středního dosahu ve sklech (medium-range order), které umožňují zjistit, jak jsou navzájem elementární strukturní celky propojeny. Pochopitelně jednodušší je řešení struktury v případech dvousložkových systémů, tedy binárních fosfátových sklech, kde je oxid fosforečný kombinován jen s jedním oxidem, jako jsou oxidy jednomocných nebo dvojmocných kovů. Složitější situace je pak u skel ternárních.

Mřížka fosfátových skel může být tvořena čtyřmi základními typy strukturních jednotek (obr. 2): rozvětvené strukturní celky (označovány jako Q^3), střední celky (Q^2), koncové celky (Q^1) a orthoskupiny (Q^0). V těchto jednotkách jsou tři odlišné typy kyslíku: můstkový kyslík (vazba P-O-P), nemůstkový kyslík (P-O \cdot) a kyslík s dvojnou vazbou (P=O). Podle počtu můstkových atomů kyslíku jsou tyto celky označovány Q^n , kde n je počet můstkových atomů kyslíku. Strukturní celek Q^3 má tři můstkové atomy kyslíku a jeho přítomnost ve sklech vede k maximálně zesíťované struktuře, Q^2 je strukturní celek v nerozvětveném řetězci (dva můstkové atomy kyslíku), Q^1 je koncový strukturní celek (jeden můstkový atom kyslíku) a Q^0 je orthofosfátový anion bez můstkových atomů (obr. 2). S rostoucím množstvím přidávaných modifikujících oxidů do fosfátových skel se zpravidla strukturní celky mění v pořadí $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$. Jestliže je tedy přidáván např. jednomocný oxid M_2O k oxidu fosforečnému P_2O_5 ve sklech typu $xM_2O-(1-x)P_2O_5$, mění se strukturní

celky z typu Q^3 postupně na typ Q^2 , pak na Q^1 a nakonec až na Q^0 . Samotný skelný oxid fosforečný obsahuje pouze strukturní celky typu Q^3 .



Obr. 2. Strukturní celky tvořené fosforem ve fosfátových sklech [9].

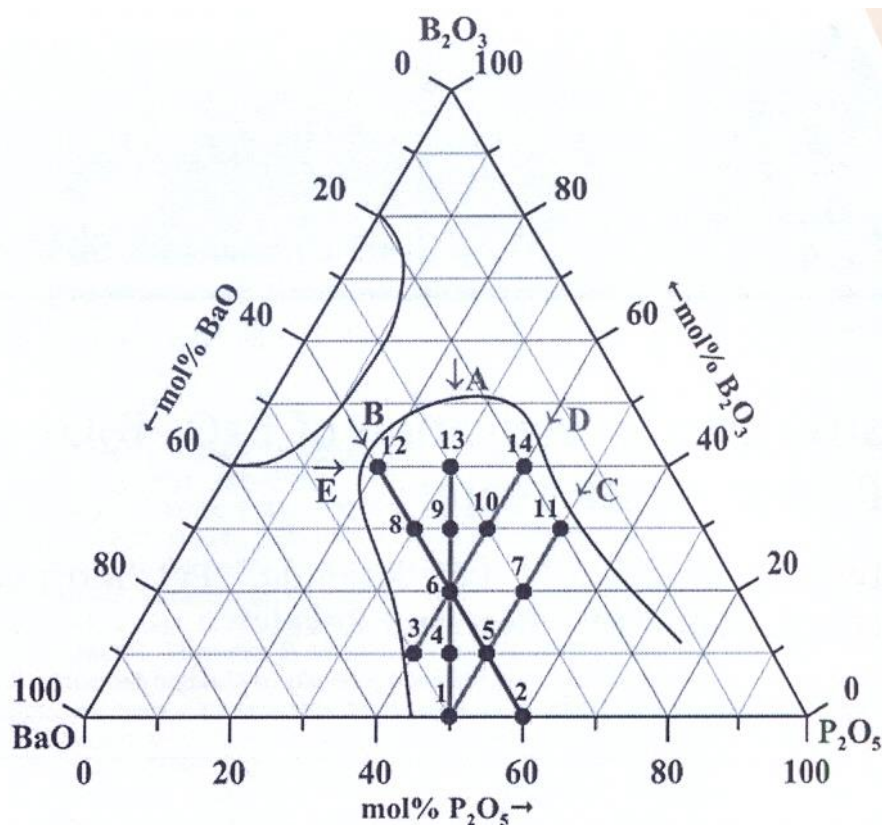
2.5. Borofosfátová skla

Borofosfátová skla byla předmětem studia na katedře obecné a anorganické chemie od roku 1999. Oxid boritý patří mezi trojmocné oxidy, které zvyšují chemickou odolnost fosfátových skel. Sám oxid boritý s oxidem fosforečným netvoří sklo, ale pouze krystalickou sloučeninu BPO_4 , jejíž struktura je obdobná oxidu křemičitému, ale střídají se v ní tetraedry PO_4 a BO_4 . Přidávky oxidu boritého k fosfátovým sklům vedou ovšem ke vzniku borofosfátových skel, která jsou v poslední době předmětem jak strukturních, tak i aplikačních studií.

Borofosfátová skla umožňují využít ke studiu své struktury nejen jader ^{31}P , ale též jader ^{11}B . Atomy boru 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.

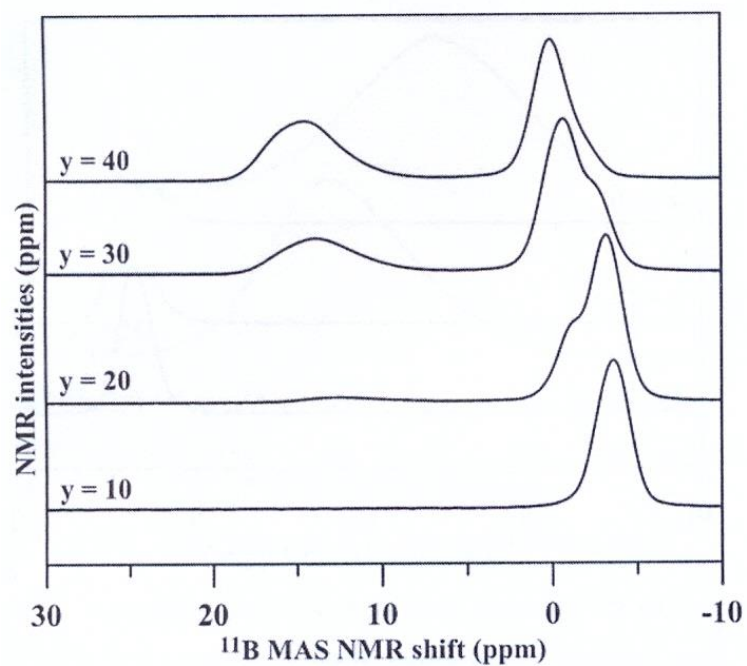
Borofosfátová skla se vyznačují oproti fosfátovým sklům vyšší chemickou odolností a vyšší teplotou skelné transformace. Tento jev je obdobný i pro fosfátová skla s jinými trojmocnými oxidy jako jsou např. oxid hlinitý nebo oxid železitý. Tyto vícemocné oxidy se vestavují do struktury skel tím způsobem, že propojují navzájem metafosfátové řetězce, což vede k transformaci dvojdimenzionální metafosfátové struktury na strukturu trojdimenzionální, která se vyznačuje vyšší stabilitou.

Tato práce je věnována studiu borofosfátových skel barnatých, navazuje tedy na předchozí práce věnované studiu skel ternárního systému $BaO-B_2O_3-P_2O_5$. Oblast sklotvornosti v tomto systému (viz obr. 3) byla určena v pracích G. Sedmale aj. [14, 15]. Další práci věnovanou borofosfátovým sklům barnatým pak byla práce [16], jejíž autoři se zaměřili na studium struktury těchto skel metodou Ramanovy a NMR spektroskopie. Pro studium struktury skel vybrali pět kompozičních řad, označených na obr. 3 písmeny A-E.

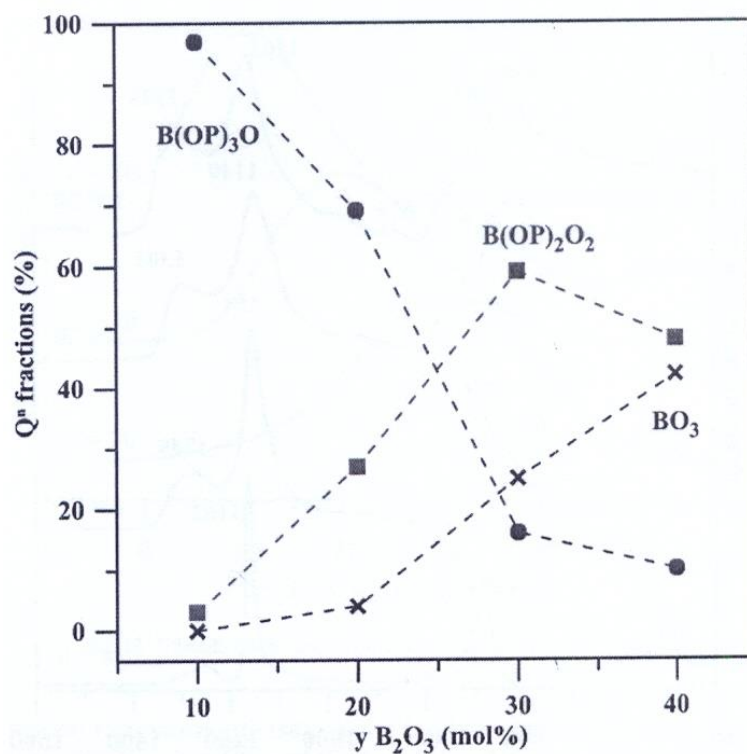


Obr. 3. Fázový diagram systému $BaO-B_2O_3-P_2O_5$ s oblastmi sklotvornosti a studovanými skly v řadách A: $(100-x)Ba(P_2O_5)_2-xB_2O_3$, B: $40BaO-yB_2O_3-(60-y)P_2O_5$, C: $(50-z)BaO-zB_2O_3-50P_2O_5$, D: $(60-w)BaO-wB_2O_3-40P_2O_5$ a E: $uBaO-40B_2O_3-(60-u)P_2O_5$ [16].

Na obr. 4 jsou ukázána MAS NMR spektra jader ^{11}B skel nejdelší kompoziční řady $40BaO-yB_2O_3-(60-y)P_2O_5$. Tato spektra ukazují u skla s 10 mol.% B_2O_3 na přítomnost pouze jednoho signálu s $\delta = -3,4$ ppm, který odpovídá strukturním celkům $B(OP)_4$, zatímco u skel s vyšším obsahem oxidu boritého B_2O_3 se objevuje signál charakteristický pro celky s vazbami B-O-B (-1,0 ppm) i signál charakteristický pro trigonální celky BO_3 s hodnotou chemického posunu +(12-14) ppm. Rozkladem uvedených NMR spekter byl získán graf kompoziční závislosti ukazující strukturní celky přítomné v těchto sklech při různých obsazích oxidu boritého ve sklech této řady.

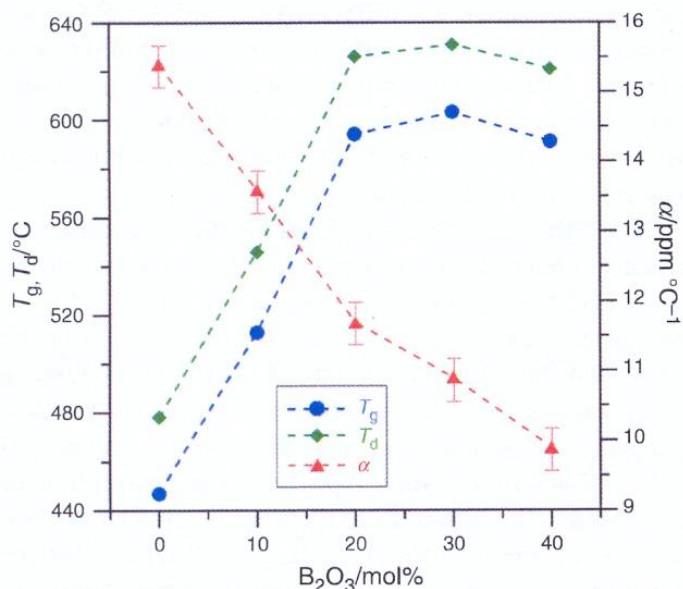


Obr. 4. ^{11}B MAS NMR spektra skel řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ [16].



Obr. 5. Kompoziční závislost relativního zastoupení borátových strukturálních celků ve sklech $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(60-y)\text{P}_2\text{O}_5$ získaná rozkladem spekter ^{11}B MAS NMR [16].

Studium termického chování skel ternárního systému BaO-B₂O₃-P₂O₅ ukázalo, že v kompozičních řadách A-C s proměnlivým obsahem B₂O₃ teplota skelné transformace i dilatometrická teplota měknutí vzrůstají s obsahem oxidu boritého a dosahují maxima u skel s obsahem 20-30 mol.% B₂O₃. To je ukázáno i na obr. 6, kde je uvedena závislost těchto dvou veličin, které dosahují maxima u skla se 30 mol.% B₂O₃, přičemž ale koeficient teplotní roztažnosti těchto skel s růstem obsahu B₂O₃ výrazně klesá.

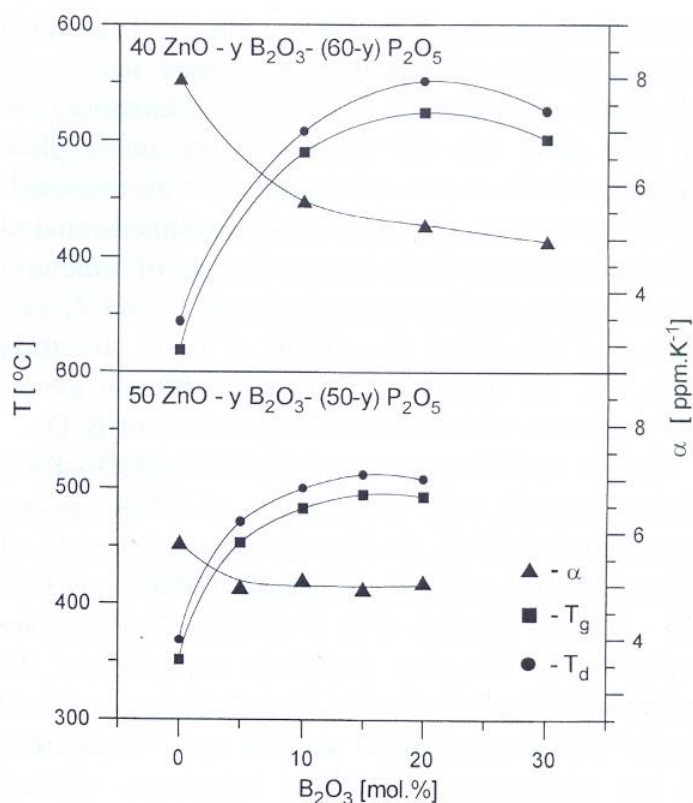


Obr. 6. Kompoziční závislost teploty skelné transformace (T_g) dilatační teploty měknutí (T_d) a koeficientu teplotní roztažnosti (α) ve skel řady (50-z)BaO-zB₂O₃-50P₂O₅ na obsahu B₂O₃. [17].

2.6. Borofosfátová skla s oxidem molybdenovým

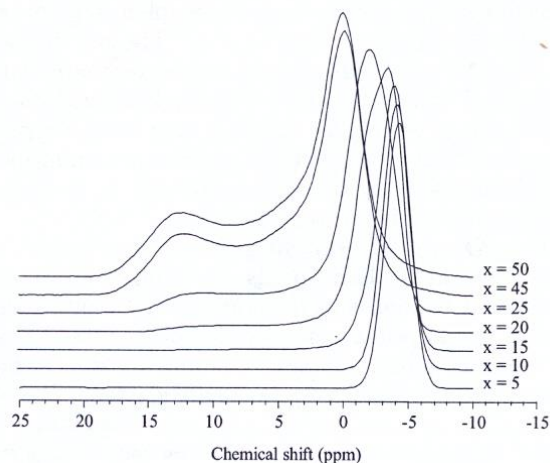
Borofosfátová skla byla na katedře obecné a anorganické chemie studována již od roku 2000. Prvními studovanými materiály z této skupiny byly borofosfáty z ternárního systému ZnO-B₂O₃-P₂O₅ [18]. V tomto systému byla nalezena poměrně rozsáhlá oblast sklotvornosti, ze které byly připraveny vzorky skel čtyř kompozičních řad s obsahem 30, 40, 50 a 60 mol.% ZnO. V těchto řadách byly pak zjišťovány závislosti charakteristických parametrů (měrná hmotnost, molární objem, teplota skelné transformace, dilatometrická teplota měknutí, koeficient teplotní roztažnosti apod.) na obsahu oxidu boritého.

Na obr. 7. jsou ukázány závislosti teploty skelné transformace (T_g) dilatační teploty měknutí (T_d) koeficientu teplotní roztažnosti (α) na obsahu B₂O₃ pro dvě kompoziční řady s 40 a 50 mol.% ZnO. Jak je patrné z uvedeného obrázku, teploty T_g a T_d s přidávkou B₂O₃ nejprve výrazně vzrůstají a dosahují maximální hodnoty při obsazích cca 20 mol.% B₂O₃.



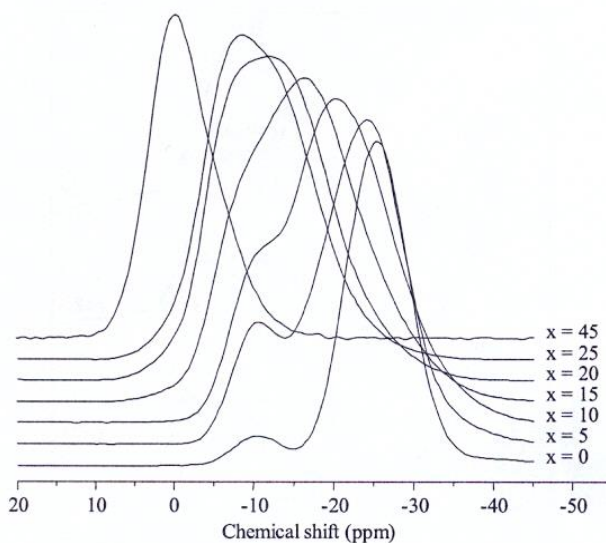
Obr. 7. Závislost teplotního koeficientu (α) teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d) na obsahu B_2O_3 v kompoziční řadě $40ZnO-yB_2O_3-(60-y)P_2O_5$ a $50ZnO-yB_2O_3-(50-y)P_2O_5$. [18].

Dalšími studovanými borofosfáty byly materiály ze soustavy $PbO-B_2O_3-P_2O_5$ [19]. V tomto systému byly připraveny dvě řady skel s 50 a 55 mol.% PbO , v nichž byl oxid fosforečný nahrazován oxidem boritým. V řadě $50PbO-xB_2O_3-(50-x)P_2O_5$ byla připravena skla s obsahem 0-25 mol.% B_2O_3 a v řadě $55PbO-yB_2O_3-(45-y)P_2O_5$ byla připravena homogenní skla s obsahem 0-15 mol.% B_2O_3 . Na obr 8. jsou ukázána NMR spektra jader ^{11}B , která byla získána nejen pro vzorky s obsahem 5-25 mol.% B_2O_3 , ale též pro vzorky skel s obsahem 45 a 50 mol.% B_2O_3 . Skla s vysokým obsahem oxidu fosforečného vykazují téměř symetrický intenzivní signál s hodnotou chemického posuvu $\delta = -4$ ppm, který je přiřazován tetraedricky koordinovaným celkům BO_4 . Tento signál se s růstem obsahu B_2O_3 posouvá do oblasti méně záporných hodnot chemického posuvu. Kromě něj se u skel s obsahem nad 20 mol.% B_2O_3 objevuje signál s maximem při -13 ppm, který je přiřazován trigonálním strukturním celkům BO_3 . V oblasti 30-40 mol.% B_2O_3 vznikají vícefázová skla.

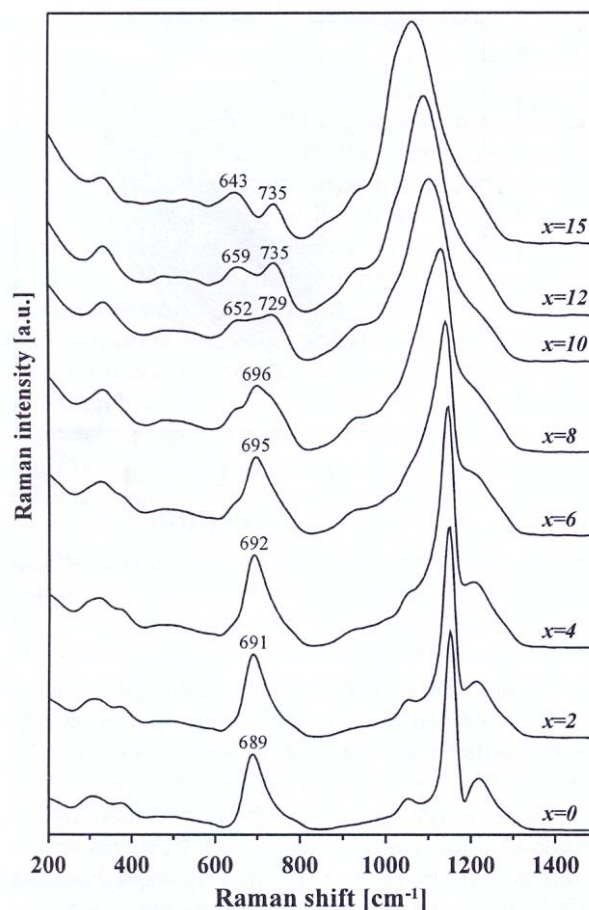


Obr. 8. ^{11}B MAS NMR spektra řady $50\text{PbO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [19].

Na obr. 9 jsou pak uvedena NMR spektra jader ^{31}P pro stejné vzorky skel jako v řadě předchozí. Spektrum výchozího fosfátového skla obsahuje intenzivní signál s hodnotou chemického posuvu maxima signálu $\delta = -25$ ppm, přiřazovaný přítomnosti metafosfátových strukturních celků typu Q^2 se dvěma můstkovými atomy kyslíku, zatímco slabý signál s maximem při hodnotě $\delta = -10$ ppm přiřazují autoři [19] difosfátovým strukturním celkům s jedním můstkovým kyslíkem. S růstem obsahu B_2O_3 ve sklech postupně dochází ke zkracování fosfátových řetězců, což se projevuje růstem intenzity signálu Q^1 celků a poklesem intenzity signálu Q^2 celků. NMR spektrum vzorku se 45 mol.% B_2O_3 (s 5 mol % P_2O_5) má v NMR spektru signál s polohou maxima $\delta = +2$ ppm, takže jej autoři [19] připisují přítomnosti izolovaných ortofosfátových celků typu Q^0 .



Obr. 9. ^{31}P MAS NMR spektra řady $50\text{PbO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [19].

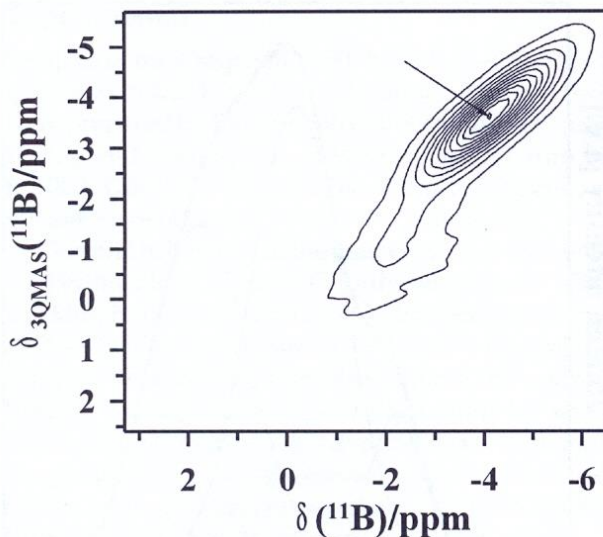


Obr. 10. Ramanova spektra řady $50\text{PbO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [19].

Ramanova spektra skel řady $50\text{PbO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ jsou uvedena na obr. 10. Vzhledem k tomu, že borátové strukturální celky mají nižší intenzitu Ramanova rozptylu, podávají Ramanova spektra borofosfátových skel informaci převážně jen o vazebných relacích ve fosfátových strukturálních celcích.

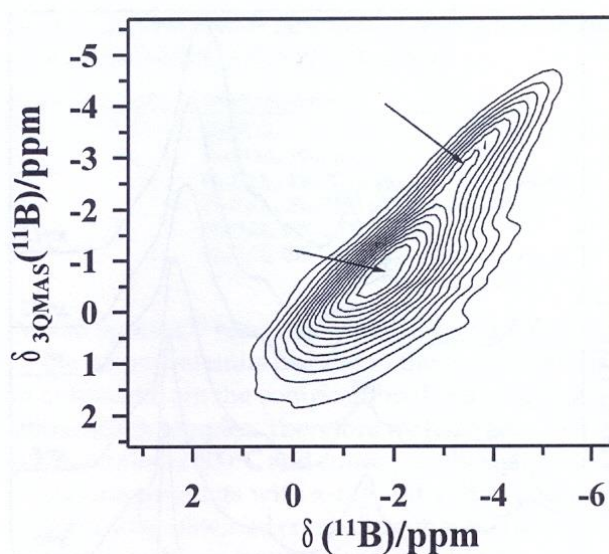
Ramanovo spektrum výchozího metafosforečnanu olovnatého ($x=0$) je charakterizováno ostrým vibračním pásem s vlnočtem 1154 cm^{-1} , který byl přiřazen symetrické valenční vibraci $\nu_s(\text{PO}_2)$ nemůstkových atomů kyslíku ve strukturálním metafosfátovém celku Q^2 , vytvářejícím řetězce v metafosfátových sklech. Poloha tohoto dominantního pásu se mění s polarizační silou modifikujícího kationtu a iontovostí vazeb M-O. Další intenzivní vibrační pás 687 cm^{-1} je připisován symetrické valenční vibraci můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P propojující celky Q^2 . Slabý pás 1219 cm^{-1} je pak připisován asymetrickým valenčním vibracím $\nu_{as}(\text{PO}_2)$.

Struktura skel řady $50\text{PbO}-x\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ byla též studována metodou ^{11}B MQMAS NMR [20]. Na obr. 11 a 12. jsou ukázána získaná spektra pro skla s obsahem 15 a 25 mol. % B_2O_3 .



Obr. 11. ^{11}B MQMAS NMR spektrum skla $50\text{PbO}-15\text{B}_2\text{O}_3-35\text{P}_2\text{O}_5$ [20].

Tato spektra ukazují na skutečnost, že ve sklech s obsahem 0-15 mol.% B_2O_3 je jedna koordinace strukturních celků BO_4 , které odpovídá rezonance BO_4 s hodnotou chemického posunu v jednokvantové dimenzi -3,8 ppm až -3,4 ppm, ve sklech s obsahem 15-25 mol.% B_2O_3 se objevuje ještě druhá rezonance s chemickým posuvem -1,8 ppm až -1,1 ppm. Zatímco u první rezonance předpokládáme přítomnost celků B(OP)_4 , v případě druhé rezonance jde pravděpodobně o celky $\text{B(OP)}_3(\text{OB})$.

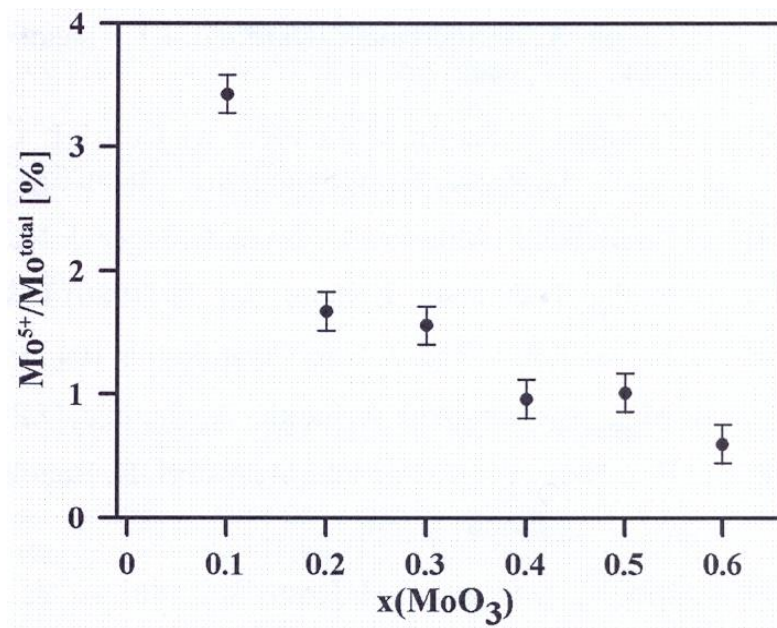


Obr. 12. ^{11}B MQMAS NMR spektrum skla $50\text{PbO}-25\text{B}_2\text{O}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$ [20].

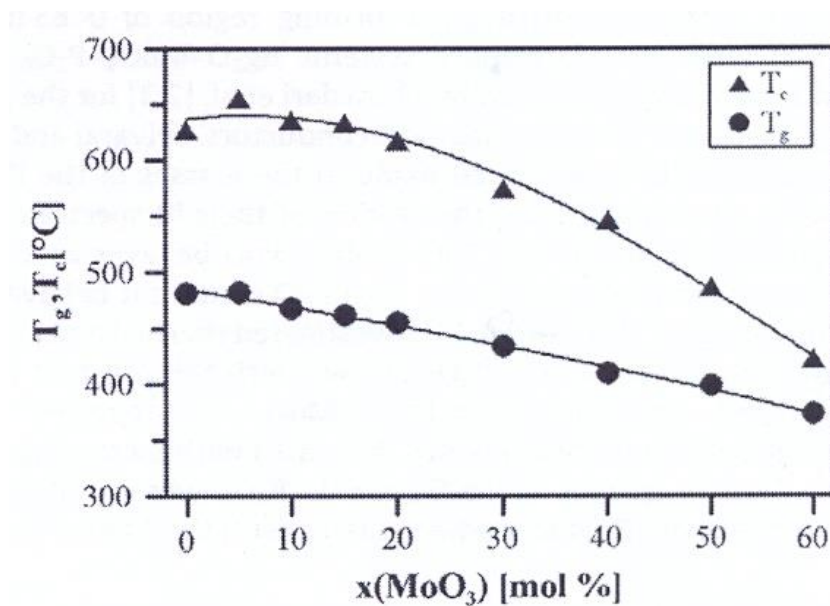
U skel s obsahem 15-25 mol.% B_2O_3 lze z NMR spekter na obr. 8 zjistit, že v těchto sklech jsou přítomny též celky BO_3 , o čemž svědčí NMR signál v oblasti +(10-15) ppm a že počet trigonálních celků roste s dalším růstem obsahu B_2O_3 ve sklech. Ve sklech řady $50PbO-xB_2O_3-(50-x)P_2O_5$ je oblast sklotvornosti omezena právě na rozsah $x = 0-25$ mol.% B_2O_3 . Skla s obsahem 30 mol.% B_2O_3 už byla fázově separovaná, což bylo objasňováno omezenou kompatibilitou celků BO_3 s borofosfátovou strukturní sítí.

Zinečnatá borofosfátová skla modifikovaná oxidem molybdenovým byla studována v pracích [21,22]. V kompoziční řadě $(100-x)[0.5ZnO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xMoO_3$ se podařilo připravit skelné materiály s obsahem $x = 0-60$ mol.% MoO_3 . Tato skla se s růstem obsahu MoO_3 zbarvovala do modra, což bylo způsobeno částečnou redukcí šestimocného molybdenu na molybden pětimocný [21]. Metodou elektronové spinové rezonance bylo stanoveno množství přítomných iontů Mo^{5+} . Na obr. 13 je ukázána závislost koncentrace iontů Mo^{5+} vztažená k celkovému množství molybdenu ve sklech, tedy Mo^{5+}/Mo^{total} . Nejvyšší relativní podíl pětimocného molybdenu má vzorek s 10 mol.% MoO_3 , což činí 3,4 %. S růstem obsahu MoO_3 ve sklech pak postupně podíl Mo^{5+}/Mo^{total} postupně klesá [21].

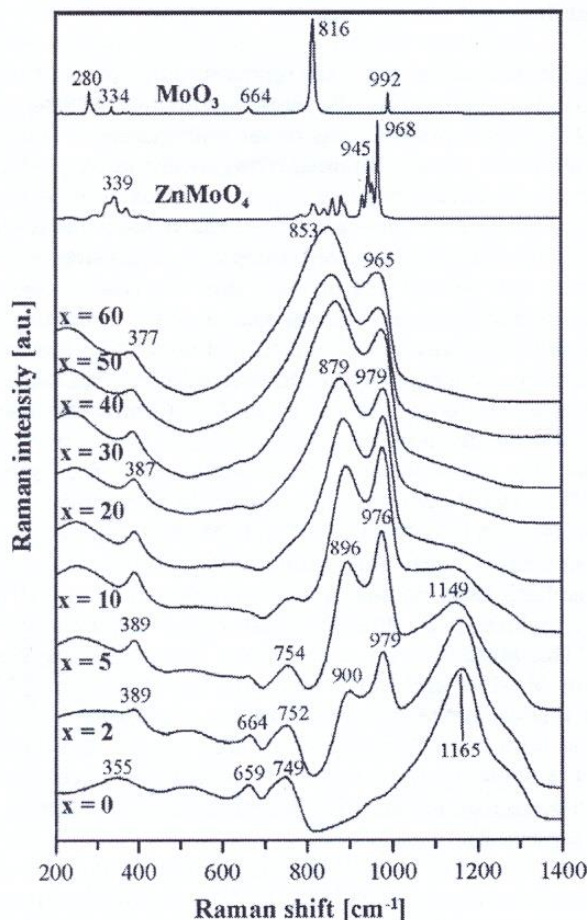
Závislost teploty skelné transformace na obsahu MoO_3 ve sklech kompoziční řady $(100-x)[0.5ZnO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xMoO_3$ je ukázána na obr. 14. spolu s kompoziční závislostí teploty krystalizace [22]. Měření DTA ukázala, že všechna skla této řady krystalují při zahřívání v oblasti 400-650 °C a že teplota skelné transformace klesá s růstem obsahu MoO_3 ve sklech z hodnoty 481 °C pro výchozí sklo bez MoO_3 až na teplotu 373 °C pro sklo s 60 mol.% oxidu molybdenového.



Obr. 13. Kompoziční závislost poměru Mo^{5+}/Mo^{total} v kompoziční řadě $(1-x)[0.5ZnO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xMoO_3$ [21].



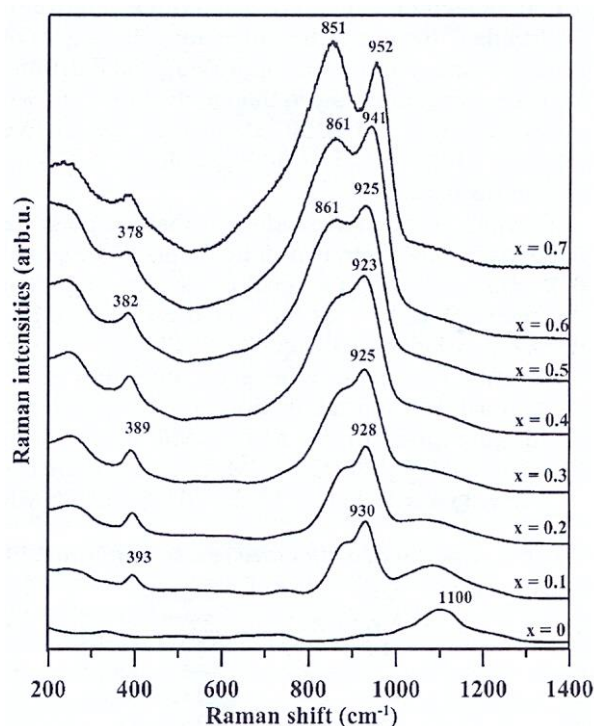
Obr. 14. Kompoziční závislost teploty skelné transformace (T_g) a teploty krystalizace (T_c) kompoziční řady $(100-x)[0.5ZnO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xMoO_3$. Chybové úsečky jsou menší, než je velikost bodů. [22].



Obr. 15. Ramanova spektra skel řady $(100-x)[0.5\text{ZnO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ [22].

Ramanova spektra řady skel $(100-x)[0.5\text{ZnO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ jsou uvedena na obr. 15 společně se spektry krystalického MoO_3 a ZnMoO_4 [22]. Spektrum výchozího skla $0.5\text{ZnO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5$ vykazuje jeden široký pás v oblasti vysokých vlnočtů s maximem při 1165 cm^{-1} , připisovaný symetrickým valenčním vibracím nemůstkových atomů kyslíku ve vazbě fosfor-kyslík a dva středně silné pásy při 659 a 749 cm^{-1} připisované vibracím kyslíkových atomů v můstkových vazbách P-O-P mezi metafosfátovými (Q^2) a difosfátovými (Q^1) celky. Ve spektru skla s 5 mol.% MoO_3 se objeví dva dominantní pásy při 896 a 976 cm^{-1} a vibrační pás fosfátových celků se posune na 1149 cm^{-1} . Prvně uvedené dva pásy mohou být připsány vibracím molybdátových skupin, které v porovnání se skupinami PO_4 způsobují daleko výraznější rozptyl Ramanova záření. Tyto dva pásy jsou doprovázeny slabým pásem při 389 cm^{-1} . Se vzrůstajícím obsahem MoO_3 se mění relativní intenzita obou pásů. Při nižším obsahu MoO_3 je pás při 979 cm^{-1} intenzivnější než pás při 896 cm^{-1} , ale s rostoucím obsahem MoO_3 se posledně zmiňovaný pás stává silnější, a navíc širší a asymetrickější, posunující se k nižším vlnočtům až na 853 cm^{-1} u skla se 60 mol.%

MoO₃. Pásky charakteristické pro přítomnost Q¹ celků při 749 cm⁻¹ se stávají slabší v porovnání se silnými pásky vibrací vazeb Mo-O a zanikají u skla s 20 mol.% MoO₃.

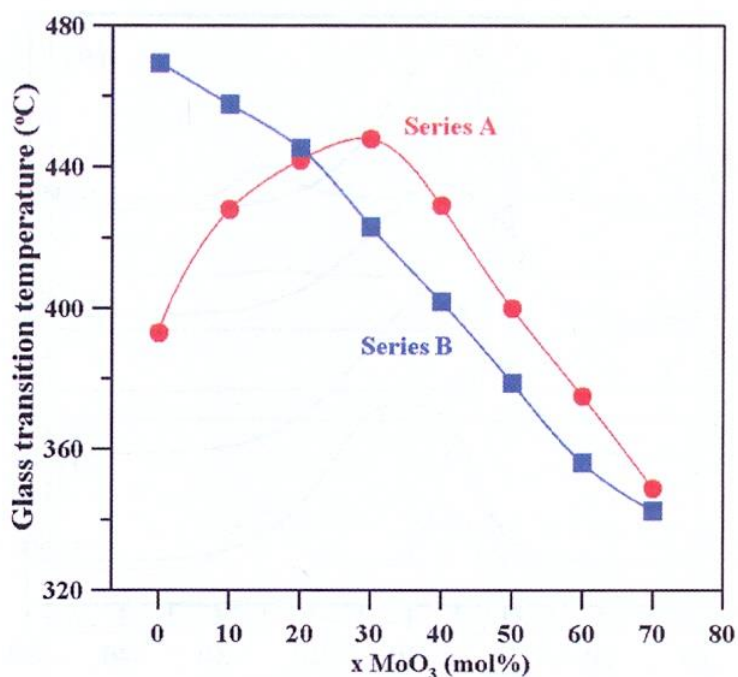


Obr. 16. Ramanova spektra skel řady $(1-x)[50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ [23].

Borofosfátová skla olovnatá modifikovaná oxidem molybdenovým [23] byla studována v několika kompozičních řadách, a to v řadě $(1-x)[50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ s konstantním poměrem B₂O₃/P₂O₅ a pak též ve třech řadách s proměnlivým poměrem B₂O₃/P₂O₅ a konstantním obsahem MoO₃ s 0, 20, 40 a 60 mol.% MoO₃ $(1-x)[50\text{PbO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(50-y)\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$. U skel první řady se podařilo autorům [23] připravit i sklo se 70 mol.% MoO₃. Ramanova skla této první řady (obr. 16) mají obdobný průběh jako u stejné řady skel zinečnatých. Ze spekter MAS NMR jader ¹¹B bylo zjištěno, že u skel s nižším obsahem MoO₃ tvoří bor převážně strukturní celky BO₄, ale s růstem obsahu MoO₃ ve sklech roste i počet trigonálních celků BO₃.

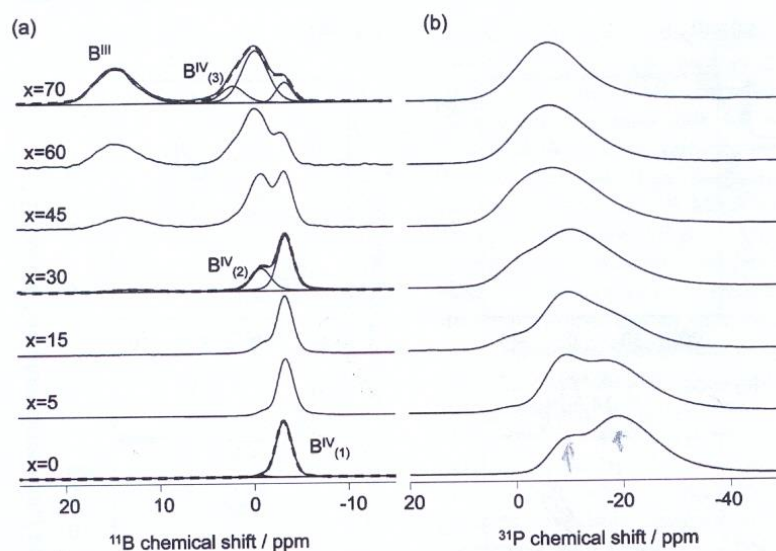
U borofosfátových skel olovnatých byl v práci [24] porovnáván průběh kompoziční závislosti teploty skelné transformace (T_g) ve dvou řadách studovaných skel a to $(100-x)[0.5\text{PbO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ a $(100-x)[0.5\text{PbO}-0.2\text{B}_2\text{O}_3-0.3\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$. Výsledek je ukázán na obr. 17. Jak je patrné z uvedeného obrázku, v řadě s 10 mol.% B₂O₃ jeví kompoziční závislost hodnot T_g maximum u skla se 30 mol.% MoO₃, zatímco u skel se 20 mol.% B₂O₃ hodnoty T_g s růstem obsahu MoO₃ monotónně klesají. Pozorovaný rozdíl

vysvětlují autoři [24] tím, že u řady s 10 mol.% B_2O_3 s růstem obsahu MoO_3 dochází ještě k propojování strukturní sítě vazbami Mo-O-P a při 30 mol.% MoO_3 má strukturní síť optimální propojení. Naproti tomu u skel s 20 mol.% B_2O_3 je už síť optimálně propojená vazbami B-O-P a náhrada vazeb B-O-P slabšími vazbami Mo-O-P nebo Mo-O-B vede pak k poklesu soudržnosti celé strukturní sítě ve sklech této řady.

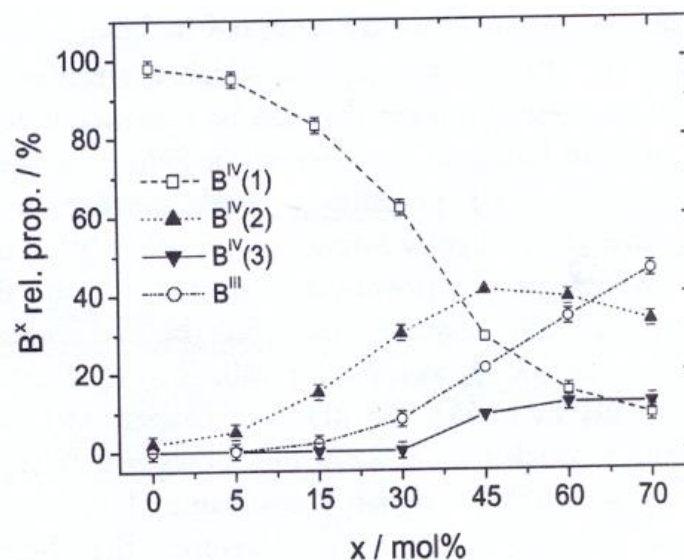


Obr. 17. Kompoziční závislosti teploty skelné transformace (T_g) pro řady $(100-x)[0.5PbO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xMoO_3$ a řady $(100-x)[0.5PbO-0.2B_2O_3-0.3P_2O_5]-xMoO_3$ [24].

Ještě podrobnější informace o struktuře borofosfátových skel lze získat moderními postupy metody nukleární magnetické rezonance. Výsledky těchto studií poskytují nejen informace o uspořádání blízkého dosahu (SRO-short range order), tedy koordinaci jednotlivých atomů, ale též informace o uspořádání středního dosahu (MRO – medium range order). Tuto metodu použili autoři [25] ke studiu borofosfátových skel olovnatých řady $xMoO_3-(100-x)(50PbO-10B_2O_3-40P_2O_5)$, navazující na předchozí práci [23]. Na obr. 18 jsou uvedena MAS NMR spektra jader ^{11}B a ^{31}P měřená na spektrometru s magnetickým polem 18,8 T, při kterém lze dosáhnout vyššího rozlišení spekter.



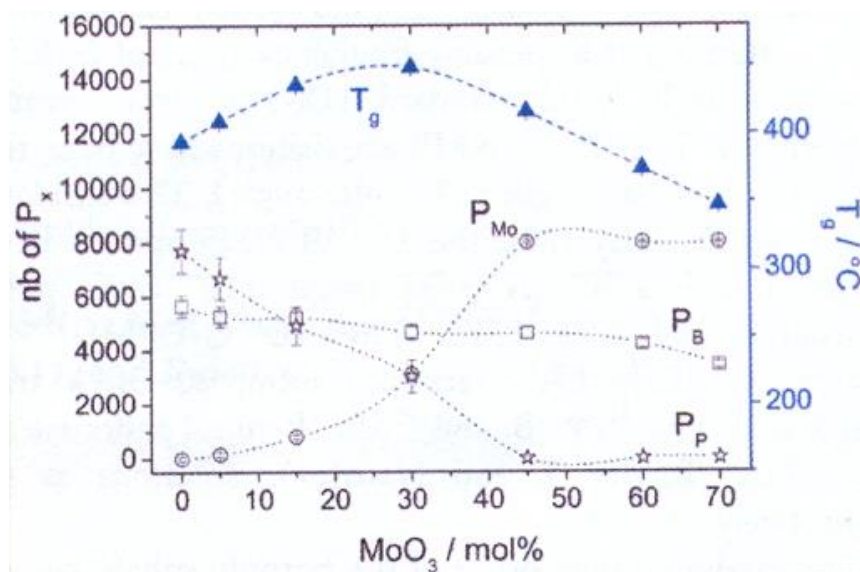
Obr. 18. ^{11}B (a) a ^{31}P (b) MAS NMR spektra měřená při 18,8 T na řadě skel $(100x)(50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{MoO}_3$. [25].



Obr. 19. Vývoj borátových celků v řadě skel $(100-x)(50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{MoO}_3$ [25].

Rozkladem borátových NMR spekter byla s přihlédnutím k výsledkům dvoudimenzionálních spekter získána kompoziční závislost počtu jednotlivých borátových strukturních celků v těchto sklech (obr. 19), kterými jsou tetraedrické celky $\text{B}^{\text{IV}}(1)$, $\text{B}^{\text{IV}}(2)$ a $\text{B}^{\text{IV}}(3)$ a trigonální celky B^{III} , kde celky $\text{B}^{\text{IV}}(1)$ jsou koordinovány čtyřmi vazbami O-P, tedy $\text{B}(\text{OP})_4$ a s růstem obsahu MoO_3 pak vazeb O-P ubývá a celky $\text{B}^{\text{IV}}(2)$ lze představit jako $\text{B}(\text{OP})_3(\text{O-X})$, kde O-X představuje jak vazby O-Mo, tak O-B. Celky $\text{B}^{\text{IV}}(3)$ lze pak napsat též jako $\text{B}(\text{OP})_2(\text{OX})_2$.

Na obr. 20 je pak ukázána kromě závislosti hodnot T_g na obsahu MoO_3 ve sklech též závislost relativního počtu jednotlivých fosfátových strukturních celků s vazbami P-O-Mo, P-O-B a P-O-P. Tato závislost ukazuje, že s růstem obsahu MoO_3 ve sklech roste počet celků s vazbami P-O-Mo, přičemž počet vazeb P-O-B se příliš nemění. Počet vazeb P-O-P ovšem postupně klesá zhruba do 45 mol.% MoO_3 . Další růst obsahu MoO_3 pak příliš nemění počty vazeb P-O-Mo, což je podle Ramanových spekter [23] způsobeno tvorbou klastrů s vazbami Mo-O-Mo.

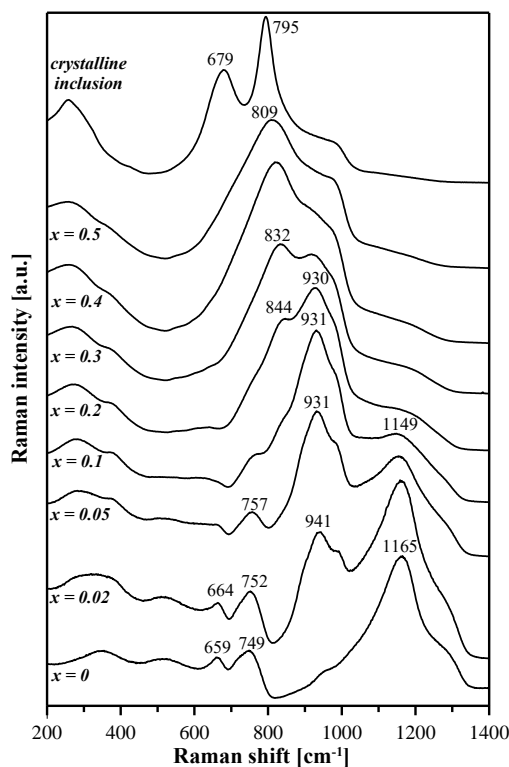


Obr. 20. Vývoj fosfátových strukturních celků v řadě skel $(100-x)(50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{MoO}_3$ [25].

2.7. Borofosfátová skla s oxidem wolframovým

V práci [26] byla studována borofosfátová skla zinečnatá modifikovaná přísávkou WO_3 . Autoři práce [26] připravili skla kompoziční řady $(100-x)(0,5\text{ZnO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{WO}_3$ s obsahem $x = 0-50$ mol.% WO_3 , ale u skla s nejvyšším obsahem WO_3 se objevily krystalky identifikované Ramanovou mikroskopií jako krystalky vysokoteplotní modifikace WO_3 .

Ramanova spektra skel řady $(100-x)(0,5\text{ZnO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{WO}_3$ jsou uvedena na obr. 21. Spektru základního skla $50\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ dominuje pás v oblasti vysokých vlnočtů s maximem 1165 cm^{-1} , který byl přiřazen symetrické valenční vibraci nemůstkových kyslíků v celcích PO_4 typu Q^1 a Q^2 . Dále jsou ve spektru vidět dva pásy se střední intenzitou s maximy 659 a 749 cm^{-1} , které byly přiřazeny postupně vibracím můstků P-O-P mezi dvěma metafosfátovými celky typu Q^2 a dvěma difosfátovými celky typu Q^1 .



Obr. 21. Ramanova spektra skel řady $(100-x)(0,5\text{ZnO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5)-x\text{WO}_3$ [26].

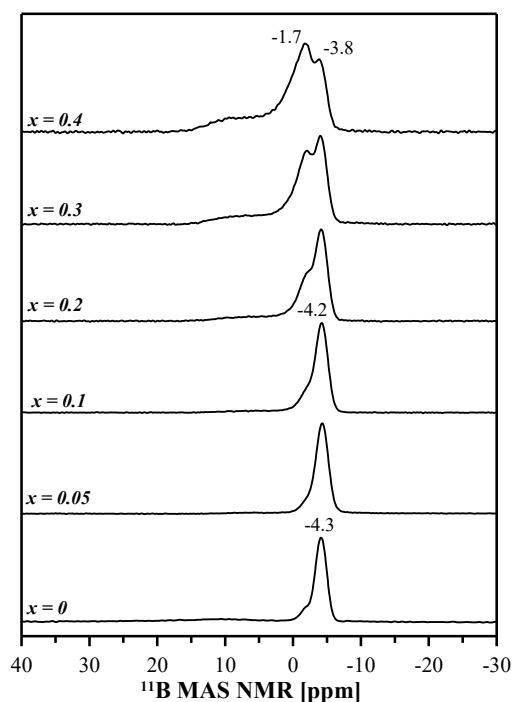
S prvními přidavky WO_3 se objevuje v Ramanových spektrech nový složený pás s maximem $\sim 941\text{ cm}^{-1}$. S dalšími přidavky WO_3 se pak při obsahu 20 mol.% WO_3 objevuje ve spektrech další pás $\sim 844\text{ cm}^{-1}$, který se s dalšími přidavky WO_3 rozšiřuje do oblasti nižších vlnočtů. Jeho relativní intenzita s obsahem WO_3 stoupá a v Ramanových spektrech skel s obsahem $x \geq 30$ mol.% WO_3 spektrům dominuje. Pás 659 cm^{-1} vymizí ve spektrech skel v koncentračním rozmezí 0-5 mol.% WO_3 , pás 749 cm^{-1} , charakteristický pro vibrace můstkových kyslíků mezi dvěma difosfátovými celky Q^1 , pak vymizí v koncentračním rozmezí 0-20 mol.% WO_3 . Původně dominantní pás odpovídající valenčním vibracím v jednotkách PO_4 se s přidavky WO_3 posouvá do oblasti nižších vlnočtů a jeho relativní intenzita postupně klesá v porovnání s pásy v oblasti $800-1000\text{ cm}^{-1}$, odpovídajícími vibracím ve wolframátových celcích. V Ramanových spektrech skel s obsahem nad 20 mol.% WO_3 pásy odpovídající vibracím ve fosfátových celcích téměř vymizí, což je způsobeno vysokou účinností Ramanova rozptylu wolframátových celků oproti fosfátovým celkům.

Pás s maximem mezi $941-930\text{ cm}^{-1}$ byl přiřazen valenční vibraci vazeb W-O v oktaedrech WO_6 . Pás $\sim 832-809\text{ cm}^{-1}$, který se nachází v Ramanových spektrech skel s obsahem $x \geq 20$ mol.% WO_3 je přiřazován valenční vibraci vazeb W-O-W mezi dvěma

oktaedry WO_6 . Vzdělání relativní intenzity tohoto pásu ukazuje na rostoucí množství takovýchto propojení ve struktuře skel s vyšším obsahem WO_3 .

Na NMR spektru jader ^{11}B výchozího skla (obr. 22) je vidět jeden úzký, symetrický signál -4,3 ppm, charakteristický pro rezonanci celků BO_4 , koordinovaných čtyřmi atomy fosforu v celcích $B(OP)_4$. Malé rameno signálu -1,8 ppm je možno připsat existenci malého množství celků $B(OP)_3(OB)_1$ nebo $B(OP)_3(OZn)_1$.

S rostoucím obsahem WO_3 se NMR spektrum jader ^{11}B ztelně mění. Maximum úzkého signálu odpovídajícího BO_4 celkům se posouvá ke kladnějším hodnotám chemického posunu, což je důsledkem záměny vazeb B-O-P vazbami B-O-W. Ve struktuře se tedy objevují celky typu $B(OP)_{4-y}(OW)_y$. Signál s maximem -4,2 ppm má pak vyšší hodnotu koeficientu y než signál -1,7 ppm. S rostoucím obsahem WO_3 se zvyšuje počet vazeb B-O-W na úkor vazeb B-O-P.

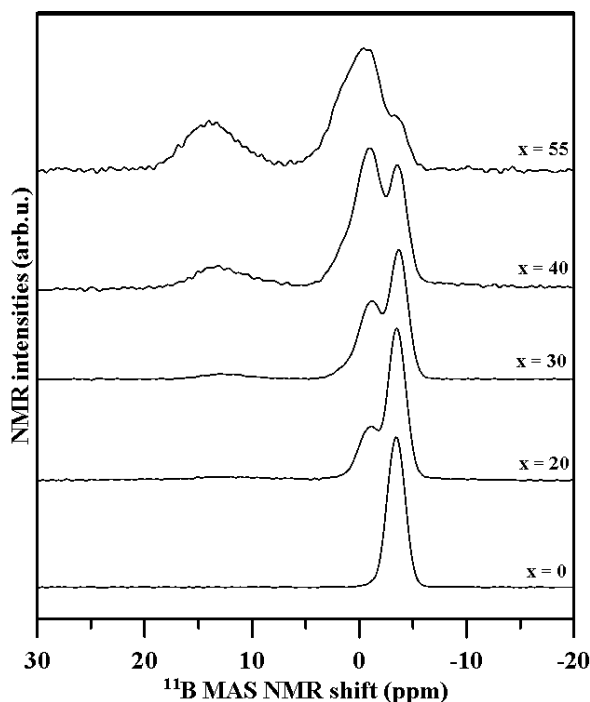


Obr. 22. ^{11}B MAS NMR spektra skel $(100-x)(0,5ZnO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5)-xWO_3$ [26].

Dále se ve spektrech objevuje nový široký signál mezi +(5-15) ppm, odpovídající rezonanci rovinných jednotek BO_3 . Vzdělání intenzity rezonance BO_3 celků s obsahem WO_3 naznačuje, že část BO_4 celků je postupně transformována na celky BO_3 . Relativní množství BO_3 celků je oproti jejich množství v jiných borofosfátových sklech poměrně malé, podobně jako u molybdátových skel. NMR spektra zinečnatých borofosfátových skel s WO_3 byla

měřena na spektrometru s nižším magnetickým polem 9,4 T, což vede k překrývání signálu BO_4 a BO_3 celků.

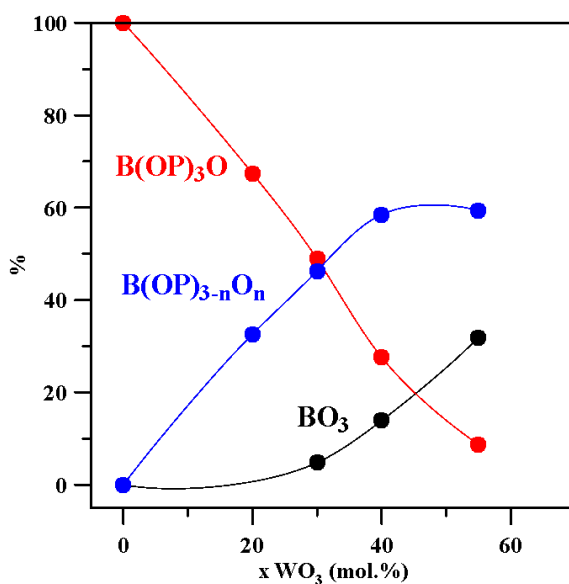
Borofosfátová skla olovnatá modifikovaná oxidem wolframovým [27] byla připravena ve dvou kompozičních řadách. V kompoziční řadě A $(1-x)[50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$, kde byla připravena a studována skla v koncentračním rozmezí s $x = 0-60$ mol.% WO_3 , a v kompoziční řadě B $(1-z)[50\text{PbO}-20\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5]-z\text{WO}_3$, ve které se podařilo připravit skla se $z = 0-40$ mol.% WO_3 .



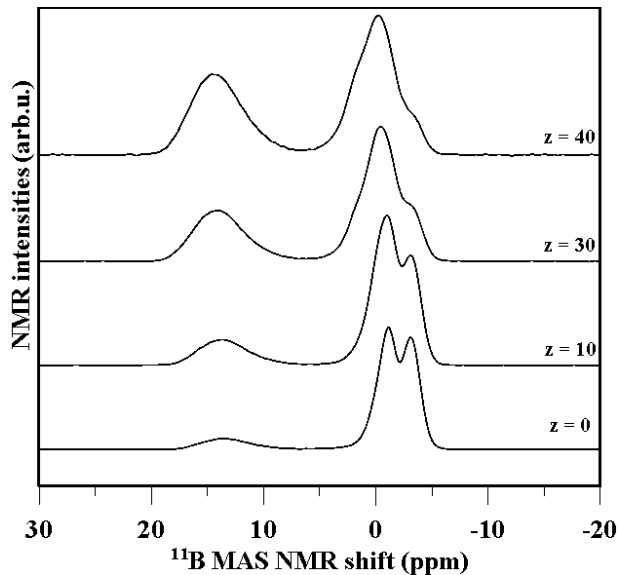
Obr. 23. ^{11}B MAS NMR spektra skel kompoziční řady A $(1-x)[50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ [27].

^{11}B MAS NMR spektra kompoziční řady A jsou uvedena na obr. 23. Jak je zřejmé z tohoto obrázku, spektrum výchozího borofosfátového skla bez oxidu wolframového je charakterizováno přítomností jediné rezonance s hodnotou chemického posuvu $\delta = -3,4$ ppm, která je připisována strukturním celkům $\text{B}(\text{OP})_3\text{O}$. S přidavky WO_3 k výchozímu borofosfátovému sklu se objevuje další rezonance s hodnotou chemického posuvu $\delta = -1,1$ ppm, jež je připisována strukturním celkům $\text{B}(\text{OP})_2\text{O}_2$ se dvěma vazbami B-O-P. S rostoucím obsahem oxidu wolframového se pak objevuje směrem k nižšímu poli ještě další rezonance při hodnotě chemického posuvu $\delta \approx 1,6$ ppm. Tato rezonance byla připsána přítomnosti tetraedrických strukturních celků $\text{B}(\text{OP})\text{O}_3$. Trigonální strukturní celky BO_3 se nacházejí v oblasti chemického posuvu $\delta \approx 13-14$ ppm. MAS NMR spektra jader ^{11}B byla

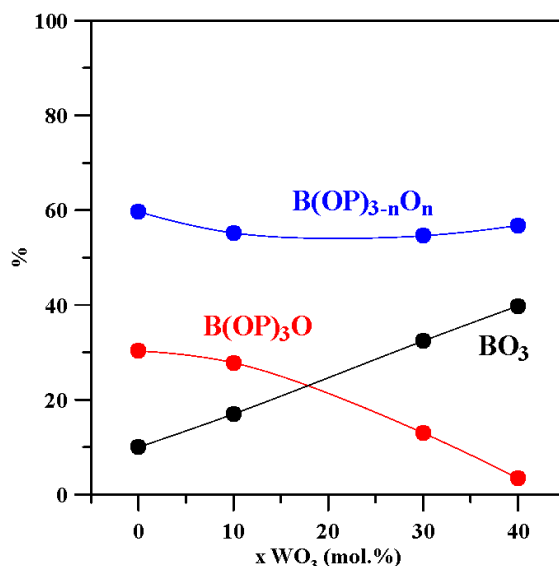
rozložena pomocí programu Dmfit a procentuální zastoupení jednotlivých borátových strukturálních celků přítomných ve strukturální síti studovaných skel je ukázáno na obr. 24.



Obr. 24. Relativní zastoupení borátových strukturálních celků ve sklech kompoziční řady A $(1-x)[50\text{PbO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ [27].



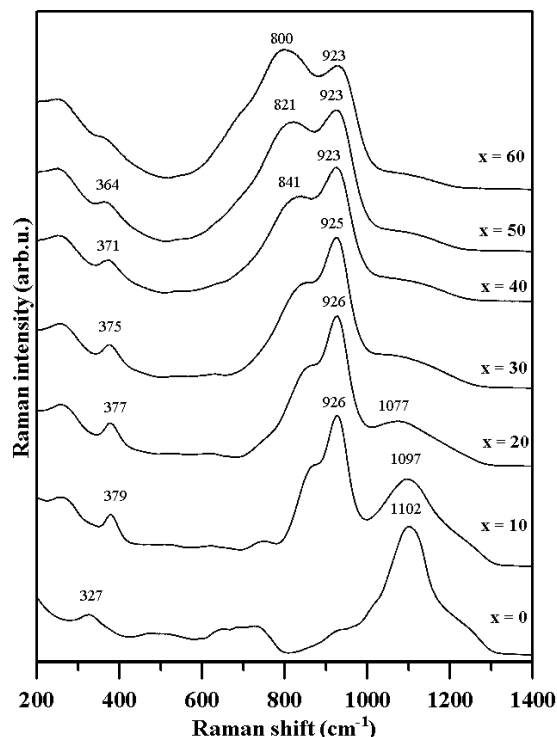
Obr. 25. ^{11}B MAS NMR spektra skel kompoziční řady B $(1-z)[50\text{PbO}-20\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5]-z\text{WO}_3$ [27].



Obr. 26. Relativní zastoupení borátových strukturálních celků ve sklech kompoziční řady $B(1-z)[50PbO-20B_2O_3-30P_2O_5]-zMoO_3$ [27].

¹¹B MAS NMR spektra skel kompoziční řady $B(1-z)[50PbO-20B_2O_3-30P_2O_5]-zWO_3$ jsou uvedena na obr. 25, grafické znázornění procentuálního zastoupení borátových strukturálních celků ve struktuře skel pak na obr. 26. Strukturální celky BO_3 zde vykazují výrazné zastoupení. Oproti kompoziční řadě A dosahují strukturální celky BO_3 procentuálního zastoupení až 39,8 % pro složení vzorku se $z = 40$ mol.% WO_3 . Současně dochází prakticky k vymizení strukturálních celků $B(OP)_3O$ (3,4% pro $z = 40$ mol.% WO_3).

Ramanova spektra skel kompoziční řady $A(1-x)[50PbO-10B_2O_3-40P_2O_5]-xWO_3$ jsou uvedena na obr. 27. Spektrum výchozího borofosfátového skla bez WO_3 se vyznačuje jedním dominantním pásem 1102 cm^{-1} , přiřazovaný symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku ve fosfátových strukturálních celcích PO_4 . S přidávkou WO_3 se v Ramanových spektrech objevuje intenzivní vibrační pás s maximem při 926 cm^{-1} a výrazným ramenem $\sim 860\text{ cm}^{-1}$. Oba tyto pásy jsou přiřazovány vibracím vazeb $W-O$ - a $W=O$ ve wolframátových strukturálních celcích, které se vestavují do strukturální sítě těchto skel.



Obr. 27. Ramanova spektra skel kompoziční řady A $(1-x)[50\text{PbO}-20\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ [27].

S rostoucím obsahem WO_3 ve sklech této řady dochází k výraznému nárůstu intenzity těchto dvou vibračních pásů. Intenzita nízkofrekvenčního pásu se zvyšuje a jeho tvar se z ramene pásu přeměňuje na samostatný vibrační pás a současně dochází k posuvu jeho maxima směrem k nižším vlnovým číslům až na 800 cm^{-1} (u skla s obsahem $x = 60$ mol.% WO_3). Tento pás je přiřazován vibračním vazeb W-O-W v můstcích, které propojují mezi sebou wolframátové oktaedry WO_6 . Slabý pás $364\text{--}379\text{ cm}^{-1}$ bývá přiřazován deformačním vibračním vazeb W-O ve wolframátových strukturních celcích WO_6 .

2.8. Spektroskopické metody studia struktury skel

2.8.1. Ramanova spektroskopie

Prochází-li světelný paprsek prostředím, je určitý podíl dopadajícího světla absorbován, jistý podíl projde beze změny a jistý podíl je rozptýlen. Rozptýlené světlo lze studovat tak, že je pozorujeme pod úhlem 90° ke směru dopadajícího paprsku. Převážná část světla se přitom rozptýlí beze změny vlnové délky (Rayleighův rozptyl), ale vedle toho dochází v malé míře k rozptylu světla doprovázenému změnou vlnové délky (Ramanův rozptyl). Je-li dopadající světlo monochromatické, tzn. jde-li např. o jedinou čáru atomového

spektra, bude ve spektru rozptýleného světla jistý počet čar, jejichž vlnové délka je ve srovnání s původní vlnovou délkou posunuta [28].

Vznik Ramanova jevu lze vysvětlit takto: Kvantum $h\nu$ (foton) dopadajícího světla narazí na molekulu. Je-li tato srážka dokonale pružná, tj. dojde-li k elastickému rozptylu, energie kvanta se nezmění a rozptýlené světlo má stejnou frekvenci jako světlo dopadající. Je-li však srážka fotonu s molekulou nepružná, tzn. jde-li o rozptyl neelastický, může dopadající foton část své energie předat molekule (v Ramanově spektru projeví jako tzv. Stokesovy linie) nebo od ní naopak jistou energii přijmout (ve spektru se pak tyto fotony s vyšší frekvencí projeví jako tzv. anti-Stokesovy linie). Takto vyměňovaná energie musí být pochopitelně kvantovaná, tzn. musí být rovna $h\nu'$, kde

$$h\nu' = E_1 - E_2, \quad (1)$$

což je energetický rozdíl mezi dvěma stacionárními stavy molekuly, jimž přísluší energie E_1 a E_2 , např. mezi dvěma definovanými hladinami vibrační energie. Frekvence záření, jež vzniklo Ramanovým rozptylem, bude tedy dána vztahem:

$$\nu'' = \nu \pm \nu', \quad (2)$$

kde ν' je Ramanova frekvence, která je zcela nezávislá na frekvenci dopadajícího záření.

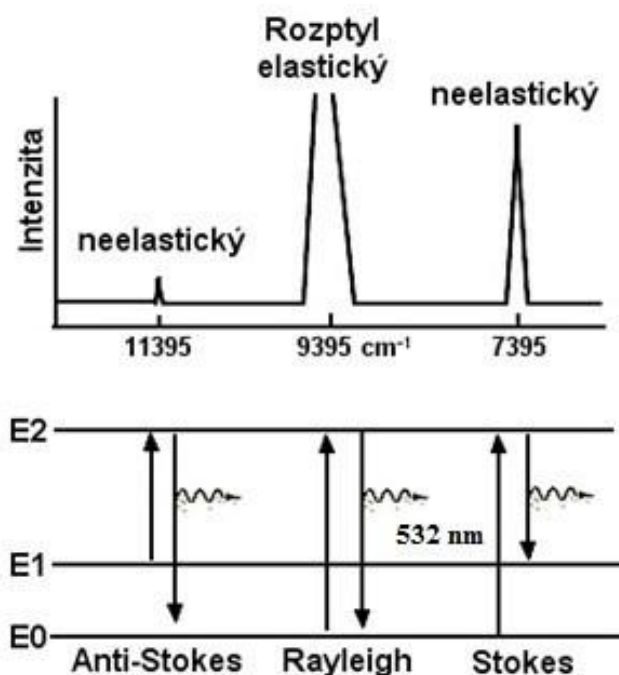
Ramanův rozptyl je důsledkem toho, že dopadající světlo indukuje v molekule dipólový moment. Indukovaný dipólový moment μ závisí na intenzitě elektrického pole podle rovnice (3)

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

kde α je polarizovatelnost. Pro pravděpodobnost přechodu v případě Ramanova jevu lze odvodit rovnici (4), jež zní

$$|\mu|^{nm} = |E| \int \psi_n^* \alpha \psi_m d\tau. \quad (4)$$

Je-li α konstantní, pak integrál je v důsledku ortogonality vlnových funkcí roven nule. Má-li tedy některá vibrace či rotace být aktivní v Ramanově spektru, musí se při ní měnit polarizovatelnost molekuly [28].



Obr. 28. Energiový diagram Rayleighova a Ramanova rozptylu [28].

2.8.2. Nukleární magnetická rezonance

Metoda nukleární magnetické rezonance (NMR) je založena na interakci elektromagnetického vlnění v oblasti krátkých rádiových vln s jádry měřené látky ve vnějším elektromagnetickém poli s indukcí (B_0), při které dochází k rozštěpení energetických hladin jader s nenulovým nukleárním magnetickým spinem na určité diskrétní energetické hladiny (tzv. Zeemanovo štěpení).

Počet diskrétních hodnot energie 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:

$$E = E_0 + \gamma \hbar m B_0, \quad (5)$$

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 $I = \frac{1}{2}$ 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.

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 či Larmorova precese) je přímo úměrná indukci vnějšího magnetického pole (B_0):

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 (1 - \sigma^*), \quad (6)$$

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:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \quad (7)$$

$$\nu = \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 (1 - \sigma^*). \quad (8)$$

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 od rezonanční frekvence standardu, kterým nejčastěji bývá pro NMR spektra jader fosforu ^{31}P kyselina fosforečná (H_3PO_4).

Samotné měření se provádí ve dvou základních přístrojových uspořádáních. Mění se buď indukce vloženého magnetického pole při konstantní frekvenci rádiových vln, nebo je konstantní magnetické pole a mění se frekvence záření. V poslední době však převládá pulzní technika s Fourierovou transformací.

V 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 [29]:

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_{rf} + \hat{H}_D + \hat{H}_{ms} + (\hat{H}_Q), \quad (9)$$

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 $I = \pm 1/2$)

U pevných látek Hamiltonián celkové interakce dvojice jaderných spinů vložených do vnějšího magnetického pole nabývá tvar [30]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{12} = -\gamma\hbar \vec{B}_0 (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{8\pi R_{12}^3} \cdot (3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{I}_1\hat{I}_2) (1 - 3\cos^2 \vartheta), \quad (10)$$

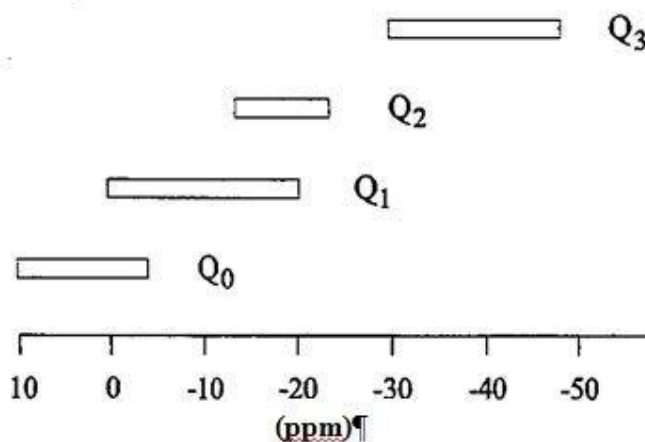
kde \hat{H}_0, \hat{H}_{12} jsou Hamiltoniány interakce jader s vnějším magnetickým polem, resp. dipól-dipólové interakce, \vec{R}_{12} je polohový vektor vzájemné polohy obou jader, vložených do vnějšího pole, \hat{I}_1, \hat{I}_2 jsou operátory spinů obou jader a $\hat{I}_{1z}, \hat{I}_{2z}$ jsou jejich průměty do směru osy z. Dipólové rozšíření NMR spekter omezuje použití této metody na studium struktury pevných látek. Proto byly vypracovány experimentální metody, které do značné míry tento jev potlačují, až ruší.

Nejznámější je metoda MAS-NMR, u které se využívá rotace vzorku pod takovým úhlem ϑ , aby se výraz $(1 - 3\cos^2 \vartheta)$ rovnal nule. Tento výraz nabývá nulové hodnoty při velikosti úhlu $\vartheta = 54^\circ 44'$. V praxi vzorek rotuje pod tímto úhlem velmi vysokou rychlostí (obvykle 10-15 kHz nebo 10000-15000 otáček za sekundu) kolem osy vloženého magnetického pole. Rozšíření při jaderném spinu $I = 1/2$ vzniká převážně z interakcí mezi magnetickými dipóly sousedních jader, které jsou anizotropní v práškovém vzorku.

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 $(3\cos^2 \theta - 1)$, což je eliminující pro MAS.

Studium NMR spekter jader ^{31}P ($I = 1/2$) je hojně využíváno k identifikaci struktury fosfátových skel a skel obsahujících fosfátové skupiny. Fosfor ve všech těchto sklech tvoří tetraedrické celky PO_4 . P. Mustarelli ve své práci [31] uvádí intervaly chemických posunů,

kteře jsou charakteristické pro jednotlivé strukturní skupiny Q^n ve fosfátových sklech. (viz. obr. 29).



Obr. 29. Intervaly hodnot chemických posunů jednotlivých fosfátových strukturních celků [31].

2.9. Termoanalytické metody charakterizace skelných materiálů

Mezi metody termické analýzy lze zařadit celou řadu experimentálních metod, na jejichž základě dochází ke sledování fyzikálních vlastností daného systému v závislosti na teplotě dle příslušného teplotního programu.

Termické metody mohou být jednak dynamické (neizotermní), kdy lze sledovat pochody probíhající v systému při ohřevu či ochlazování, tak také statické (izotermní), kdy lze sledovat pochody při konstantní teplotě v závislosti na čase. Tyto pochody jsou většinou spojeny se změnou hmotnosti, objemu, s pohlčováním plynných složek, s uvolňováním či spotřebou energie, změnou vodivosti nebo se změnou magnetických vlastností.

Metody termické analýzy se dělí obvykle do tří základních skupin:

- Metody spojené se změnou obsahu složek zkoumané látky (děje, při nichž se mění celkové chemické složení: většinou dochází ke vzniku plynné nebo “parní” fáze nebo k reakci s těmito fázemi), (např. TG, EGD, EGA, DPA),
- Metody spojené se změnou tepelných vlastností zkoumané látky (změny nemusí být spojeny s celkovým chemickým složením), (např. přímá termická analýza, DTA, spontánní dynamická kalorimetrie, DSC),
- Metody spojené se změnou jiných fyzikálních vlastností zkoumané látky (např. TD, TMA, ETA, termomagnetometrie apod.).

K nejběžněji používaným metodám studia termického chování skel patří termická analýza (DTA), diferenční termická kalorimetrie (DSC), dilatometrie (TD) a vysoko-teplotní mikroskopická termická analýza (HMTA) [32].

2.9.1. Diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie

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 mikropříhřevem.

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 skoku odpovídajícímu změně tepelné kapacity vzorku může být rovněž stanovena přibližná hodnota teploty skelné transformace (T_g).

Tvar termoanalytických křivek je 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 [32].

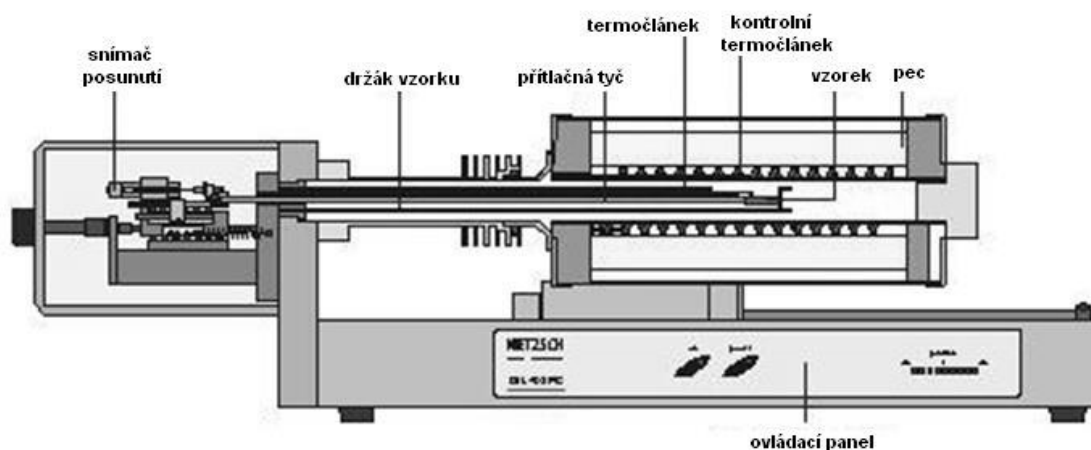
2.9.2. Dilatometrie

Dilatometrie je metoda, při které se měří změna délky vzorku při ohřívání nebo chlazení konstantní rychlostí [32]. 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 :

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p \quad (11)$$

kde dl je prodloužení způsobené změnou teploty dT .



Obr. 30. Průřez dilatometrem DIL 404PC.

Pro vlastní experimentální měření se používá zařízení, které umožňuje sledovat délkové změny vzorků ve tvaru tyče, a to buď v uspořádání vertikálním, nebo horizontálním. Na obr. 30 je znázorněn průřez horizontálním dilatometrem. 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.

2.9.3. Žárová mikroskopie (Hot-stage microscopy – HSM)

K dosud méně rozšířeným metodám studia termického chování skel patří vysoko-teplotní mikroskopická termická analýza (HMTA). Tato metoda, alternativně

nazývaná také jako tzv. žárová mikroskopie nebo také 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 [33] 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 HMTA oproti 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 HMTA 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.

2.10. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza se používá k identifikaci krystalických fází, kdy se posuzuje jejich krystalová struktura a porovnávají se jejich mezirovinné vzdálenosti. Tato metoda je důležitá především z toho hlediska, že přítomnost diskrétních čar v záznamu (tzv. difraktogramu) odhalí přítomnost krystalické fáze ve fázi skelné, a tudíž nedokonalou homogenitu skla. Ovšem některé skelné systémy jsou také využívány při přípravě skelně-krystalických materiálů a u těchto systémů je pak nezbytné důkladné studium mechanismu jejich krystalizace a rovněž jsou důležitá zjištění, jaké konkrétní krystalické fáze během dané krystalizace vznikají.

Elektrony v dráze rentgenového paprsku mohou absorbovat jeho energii a vyzářit ji ve formě sekundárního rentgenového záření, které má stejnou frekvenci jako záření původní a je emitováno všemi směry. Mluvíme tedy o rozptylu rentgenového záření. Pro zjednodušení k následujícím úvahám budeme považovat jako zdroj rozptýleného záření atom.

Krystal lze charakterizovat jako seskupení pravidelně uspořádaných atomů. V dráze rentgenového záření pak všechny tyto atomy toto záření rozptylují současně.

Dopadá-li tedy rentgenové záření na krystal, potom díky periodičnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a tento společný rozptyl se nazývá difrakce. Rozptýlené vlny spolu navzájem interferují, v určitých směrech se vzájemně ruší, v jiných se navzájem spojují, což vede ke zvýšení intenzity difraktovaného paprsku. Podmínka zesílení intenzity difraktovaného paprsku vychází z geometrie krystalové struktury a z mezirovinných vzdáleností v krystalu. Tuto podmínku udává Braggova rovnice ve tvaru:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (12)$$

kde d je vzdálenost mezi krystalovými rovinami, θ úhel dopadu rentgenového paprsku na soubor krystalových rovin, λ vlnová délka dopadajícího rentgenového záření a n je řád interference (celé číslo).

Na základě rovnice (12) mohou být úhly dopadu θ přepočteny na konkrétní mezirovinné vzdálenosti při známé vlnové délce dopadajícího záření na vzorek. Porovnáním hodnot těchto mezirovinných vzdáleností a relativních intenzit odpovídajících difrakčních čar s tabelovanými záznamy lze identifikovat krystalické fáze v proměřovaném vzorku. Při studiu fázových diagramů slouží tato metoda k identifikaci přítomných krystalických fází ve vzorcích temperovaných na určité zvolené teploty [32].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Příprava vzorků

3.1.1. Použité chemikálie

BaCO₃ - čistota 99%

MoO₃ – čistota 99,5%

WO₃ - čistota 99,9%

H₃PO₄ - čistota p. a., 85 hm.%, hustota $\rho = 1,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

H₃BO₃ – 99,5 %

3.1.2. Příprava vzorků skel

Vzorky skel studovaných systémů BaO-B₂O₃-P₂O₅-MoO₃ a BaO-B₂O₃-P₂O₅-WO₃ byly připravovány z uhličitanu barnatého, kyseliny borité, 85% kyseliny fosforečné a oxidu molybdenového nebo oxidu wolframového. Skla o hmotnosti 30 g byla připravována v platinových kelímcích. Do kelímku bylo naváženo vypočtené množství 85% kyseliny fosforečné. Poté byla do kelímku postupně přidána homogenizovaná prášková směs z ostatních navážených surovin. Vzhledem k přítomnosti uhličitanu barnatého směs s kyselinou pěnila, musela být tedy míchána a ředěna malými přídávky destilované vody. Vzniklá směs pak byla kalcinována v kelímkové peci. Teplota pece byla postupně navyšována tak, aby nedošlo k vykypění směsi z platinového kelímku. Po dosažení finální kalcinační teploty 600 °C byla směs zahřívána při této teplotě po dobu dalších 2 hodin. Po ukončení kalcinace byl kelímek přesunut do tavicí pece. Teplota v této peci byla postupně zvyšována na 900-1250°C v závislosti na složení skla. Po dosažení maximální teploty byla sklovina homogenizována mícháním a kelímek se sklovinou byl vrácen zpět do tavicí pece. Po opětovném dosažení maximální teploty byla sklovina z kelímku vylita do grafitových forem o potřebných rozměrech, které byly předehřáty na 300-500 °C v závislosti na složení skla. Získané vzorky skel byly přechovávány v polyethylenových sáčcích a lékovkách v exsikátoru se silikagelovou náplní, aby se omezila jejich interakce se vzdušnou vlhkostí.

3.1.3. Příprava vzorků skel pro studium jejich vlastností

Měření měrných hmotností a Ramanových spekter bylo prováděno na objemových vzorcích. Pro měření na DTA byly použity práškové vzorky, které byly získány pomocí mletí v korundové misce po dobu 30 sekund ve vibračním mlýnku Testchem-S. Mletím byl získán prášek o střední velikost částic 8-10 μm . Pro některá termoanalytická měření byly též

použity prášky rozetřením v achátové misce. Vylisováním prášku pomocí ručního lisu do válečku o průměru a výšce 3 mm byl získán vzorek pro měření na žárovém mikroskopu. Pro měření na dilatometru byl objemový vzorek nejprve temperován 6 hodin při teplotách blízkých teplotě skelné transformace (stanovené na základě DTA měření) s následujícím pomalým chladnutím, čímž bylo odstraněno vnitřní pnutí. Následně pak byl temperovaný vzorek skla nařezán na hranoly o velikosti přibližně 5x5x20 mm pomocí laboratorní rezačky s diamantovým kotoučem. Vzorky ve tvaru krychliček o hraně 5 mm získané nařezáním hranolků po dilatometrii byly použity pro měření chemické odolnosti.

3.2. Charakterizace skel

3.2.1. Stanovení měrné hmotnosti (ρ) a molárního objemu (V_M) připravených skel

Měrná hmotnost vzorků byla u řad systému BaO-B₂O₃-P₂O₅-MoO₃ zjišťována pomocí srovnávací metody využívající Archimédova zákona. U vybraného většího kusu vzorku byla zjištěna hmotnost na vzduchu m_1 , poté byla zjištěna hmotnost téhož kusu ponořeného v toluenu m_2 . Vážení bylo provedeno s pomocí mosazného košíčku zavěšeného pomocí tenkého drátu na stojánku, košíček byl se vzorkem ponořen do kádinky s toluenem. Měrné hmotnosti vzorků byly pak vypočteny podle vztahu:

$$\rho_s = \rho_l \cdot \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (13)$$

kde ρ_s je měrná hmotnost vzorku skla a ρ_l je hustota toluenu (0,86 g.cm⁻³).

Ze zjištěné měrné hmotnosti ρ_s a střední molární hmotnosti \bar{M}_s skel byla vypočtena hodnota molárního objemu V_M podle vztahu:

$$V_M = \frac{\bar{M}_s}{\rho_s} \quad (14)$$

Měření měrné hmotnosti u skel s oxidem wolframovým bylo z důvodu nedostatečných velikostí kusových vzorků prováděno na automatickém plynovém pyknometru AccuPyc II 1340 firmy Micromeritics, který měří objem vzorku na základě určení objemu helia vytěsněného vzorkem v měřící komůrce. Díky tomuto měření přístroj vypočte hustotu předloženého vzorku za pomoci zadané navážené hmotnosti tohoto vzorku.

3.2.2. Stanovení chemické odolnosti skel

Důležitým parametrem skla je jeho chemická odolnost. Jedním z hlavních kritérií chemické odolnosti skel je jejich rozpustnost ve vodě. Měření rozpustnosti bylo prováděno v Erlenmayerových baňkách o objemu 250 ml ve 100 ml destilované vody na krychličkách o hraně přibližně 5 mm. Před analýzou byly digitálním posuvným měřítkem zjištěny přesné rozměry vzorků a na analytických vahách jejich hmotnost. Vzorky byly následně umístěny do baněk s destilovanou vodou, kde byly v případě vzorků skel s MoO₃ ponechány 4 hodiny a u vzorků skel s WO₃ 24 hodin. Poté byly vzorky opláchnuty v ethanolu a následně sušeny v sušárně při 105°C po dobu 30 minut. Po vychladnutí a odstranění povlaku byly vzorky opět zváženy na analytických vahách. Měření probíhalo při laboratorní teplotě. Rychlost rozpouštění skel byla vypočtena ze vztahu:

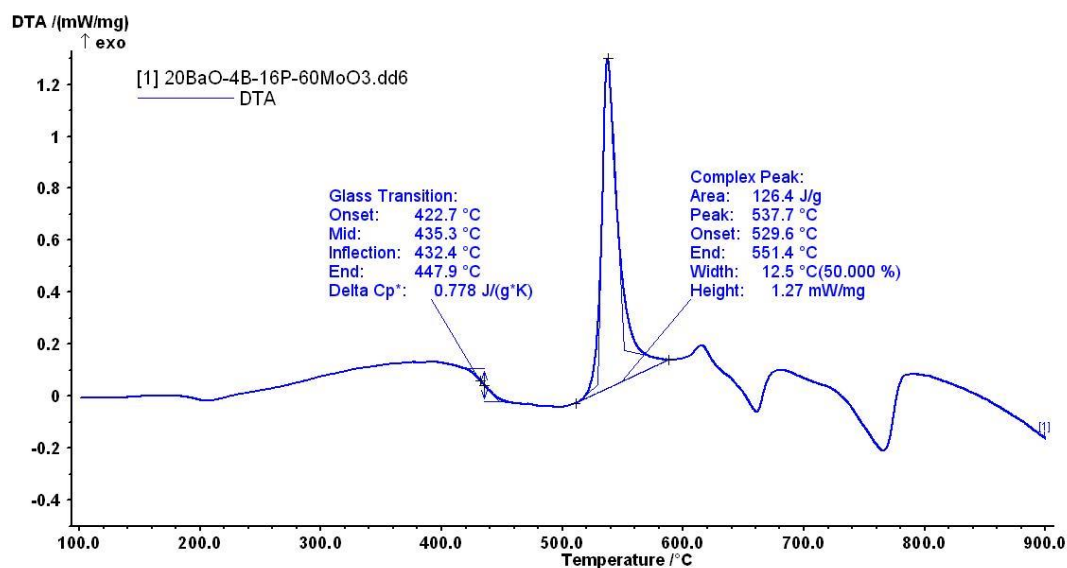
$$DR = \frac{m_v - m_{rv}}{A \cdot t} \quad (15)$$

kde m_v je původní hmotnost vzorku [g], m_{rv} je hmotnost vzorku po rozpuštění [g], A je výchozí povrch vzorku [cm²], t je doba rozpouštění [min] a DR je rychlost rozpouštění [g/(cm².min)].

3.2.3. Termická analýza

Termické vlastnosti skel byly studovány na připravených práškových vzorcích skel pomocí diferenční termické analýzy, což je metoda, při níž se měří rozdíl teplot mezi zkoumaným vzorkem a standardem při ohřevu nebo ochlazování vzorku v určitém teplotním intervalu. Touto metodou lze detekovat entalpické procesy probíhající v dané látce v měřeném oboru teplot související s chemickými nebo fyzikálními procesy v dané látce.

Vlastní termická analýza vzorku byla prováděna v DSC módu na přístroji DTA 404 PC firmy Netzsch. Při vlastním měření bylo za stálého přívodu plynného dusíku do měřící cely zahříváno 100 mg vzorku v korundovém kelímku rychlostí 10 K.min⁻¹ v rozsahu 30-1000°C. Některá měření byla prováděna s množstvím vzorku 200 mg. Jako standard byl použit korundový kelímek naplněný 100 mg Al₂O₃. K vyhodnocování získaných termoanalytických křivek byl použit software Proteus Analysis dodávaný výrobcem. Teplota skelné transformace (T_g) byla pomocí tohoto softwaru odečtena způsobem naznačeným na obr. 31.

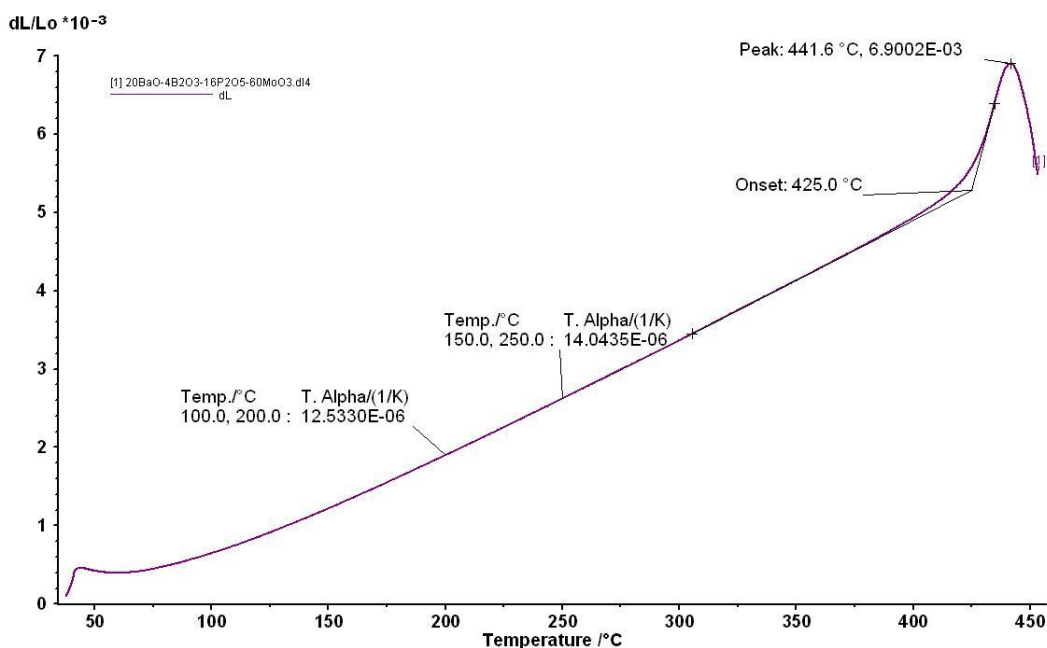


Obr. 31. DSC křivka vzorku $20\text{BaO}-4\text{B}_2\text{O}_3-16\text{P}_2\text{O}_5-60\text{MoO}_3$.

3.2.4. Dilatometrie a termomechanická analýza

Dilatometrická měření byla prováděna na přístroji DIL 402 PC firmy Netzsch. Pro vlastní měření byly nařezány vzorky skel na hranoly o rozměrech přibližně 5x5x20 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. Měření probíhalo od laboratorní teploty až několik stupňů nad dilatometrickou teplotu měknutí, za kterou docházelo již k deformaci měřeného vzorku. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny koeficienty teplotní roztažnosti (α) (v rozmezí 150-250 °C), transformační teplota (T_g) (jako průsečík směrnice roztažnosti skla a podchlazené kapaliny) a dilatometrická teplota měknutí (T_d), jako maximum na dilatometrické křivce, po níž následuje deformace měřeného vzorku. Standardní způsob vyhodnocení těchto veličin je uveden na obr. 32.

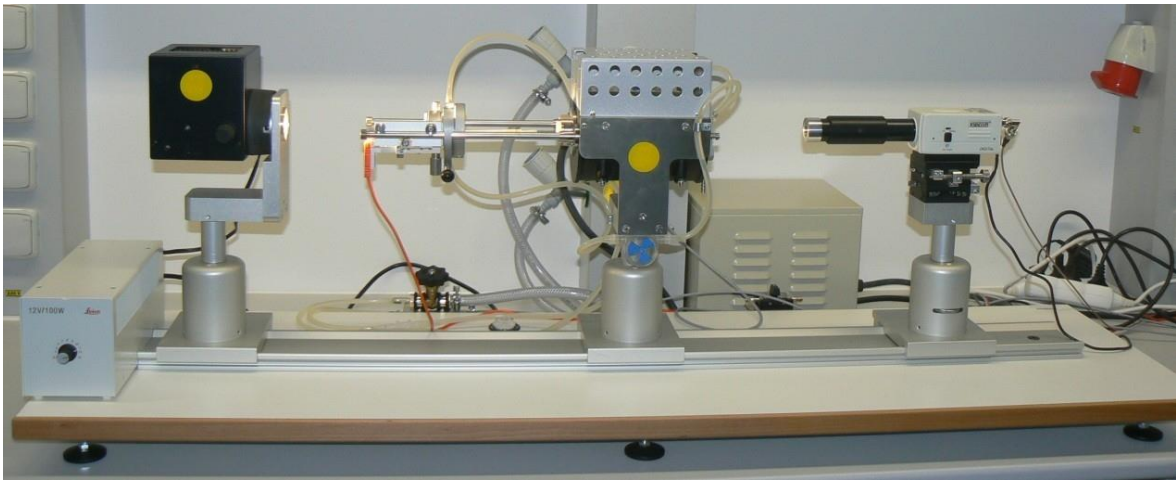
Dilatometrická měření vzorků skel s oxidem wolframovým byla prováděna na termomechanickém analyzátoru TMA 402 F3 firmy Netzsch. Měřené vzorky měly tvar peciček o tloušťce 5 mm. K vyhodnocení získaných dat byl použit software Proteus Analysis.



Obr. 32. Průběh dilatometrické křivky vzorku 20BaO-4B₂O₃-16P₂O₅-60MoO₃.

3.2.5. Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie vzorků studovaných skel byla prováděna s použitím přístroje EM 201, Hesse Instruments (obr. 33). Pro toto studium byly z práškových vzorků připraveny pomocí ručního lisu válečky o průměru a výšce 3 mm. Připravený vzorek byl pak umístěn na podložní korundové destičce. Vzorky byly vloženy do pícky žárového mikroskopu a zahřívány rychlostí 5 °C/min v teplotním intervalu 30-1000°C ve statické vzduchové atmosféře. Při měření na žárovém mikroskopu 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) pak byly použity k hodnocení termického chování studovaných skel.



Obr. 33. Žárový mikroskop Hesse Instruments.

3.2.6. NMR spektroskopie

Měření nukleární magnetické rezonance (MAS NMR) práškových vzorků skel bylo prováděno na Univerzitě v Lille ve Francii. NMR spektra jader ^{31}P ($I = 1/2$) byla měřena na 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 $2,4 \mu\text{s}$ ($\pi/4$) a relaxačním časem 120 s. Chemický posun ve spektrech byl udáván proti standardu 85% H_3PO_4 při 0 ppm. NMR spektra jader ^{11}B ($I = 3/2$) byla změřena na 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. Chemický posun ^{11}B ve spektrech byl udáván proti standardu BPO_4 při -3,6 ppm.

3.2.7. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena při laboratorní teplotě na objemových vzorcích skel na Ramanově spektrometru DXR firmy Thermo Scientific při excitaci Nd-YAG laserem s vlnovou délkou 532 nm.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

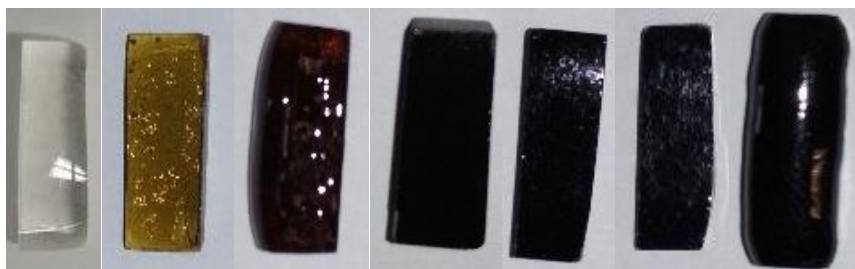
4.1. Borofosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem molybdenovým

4.1.1. Charakterizace připravených vzorků

Postupem popsaným v experimentální části (kap. 3.1.2.) byla připravena borofosfátová skla barnatá modifikovaná přísadkou oxidu molybdenového. V první kompoziční řadě $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ byla připravena skla s obsahem oxidu molybdenového 0, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 mol.%. V druhé kompoziční řadě $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ byla připravena skla s obsahem oxidu boritého 0, 2, 4, 6, 8, 10 a 12 mol.%. Skla s obsahem MoO_3 jsou zbarvena žlutě až oranžově, což je způsobeno přítomností Mo^{5+} iontů. Intenzita tohoto zbarvení prudce vzrůstá s obsahem MoO_3 . Skla s obsahem nad 40 mol.% MoO_3 jsou již prakticky neprůsvitná.

Tabulka 1: Charakteristika připravených vzorků systému $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ (řada B).

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	Barva vzorku
		mol. %				
A	A1	50	10	40	0	čirá, bezbarvá
	A2	45	9	36	10	čirá, žlutohnědá
	A3	40	8	32	20	hnědo-oranžová
	A4	35	7	28	30	hnědá
	A5	30	6	24	40	tmavě hnědá
	A6	25	5	20	50	Černá
	A7	20	4	16	60	Černá
B	B1	40	0	40	20	zelená
	B2	40	2	38	20	zeleno-žlutá
	B3	40	4	36	20	žluto-zelená
	B4	40	6	34	20	hnědo-zelená
	B5	40	8	32	20	hnědá
	B6	40	10	30	20	hnědá
	B7	40	12	28	20	tmavě hnědá



Obr. 34. Snímky vzorků skel řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ v pořadí od $x=0$ do $x=60$.

4.1.2. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

4.1.2.1. Měrná hmotnost a molární objem

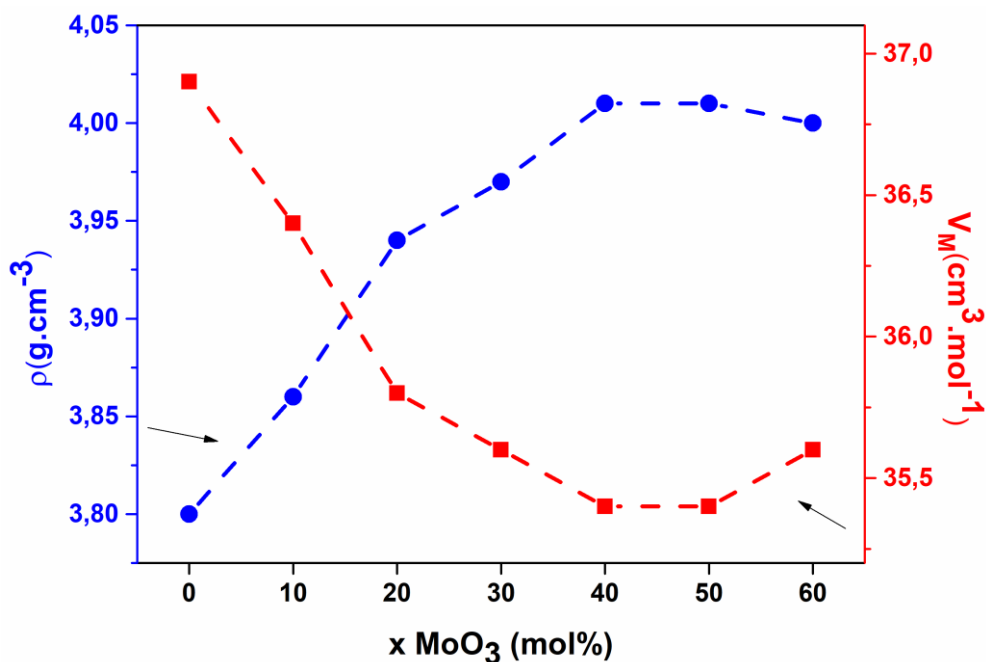
Měrná hmotnost (ρ) skel byla stanovena Archimédovou hydrostatickou metodou popsanou v kapitole 3.2.1 experimentální části. Z hodnot měrných hmotností byl následně vypočten molární objem (V_M) ze vztahu (14) uvedeného v kapitole 3.2.1. Hodnoty střední molární hmotnosti (\bar{M}_s), měrné hmotnosti (ρ) a molárního objemu (V_M) pro skla připravená v rámci jednotlivých kompozičních řad jsou uvedeny v tabulce 2.

Na obr. 35 je vynesena závislost měrné hmotnosti skel v kompoziční řadě $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$, která u skel s obsahem 0-40 mol.% MoO_3 takřka lineárně vzrůstá, zatímco u skel s obsahem 40-60 mol.% MoO_3 se téměř nemění. Naproti tomu molární objem skel této řady skel s obsahem 0-40 mol.% MoO_3 klesá a v rozmezí 40-60 mol.% MoO_3 mírně vzrůstá. Lze předpokládat, že nelineární kompoziční závislost obou veličin souvisí se strukturálními změnami ve studované řadě skel.

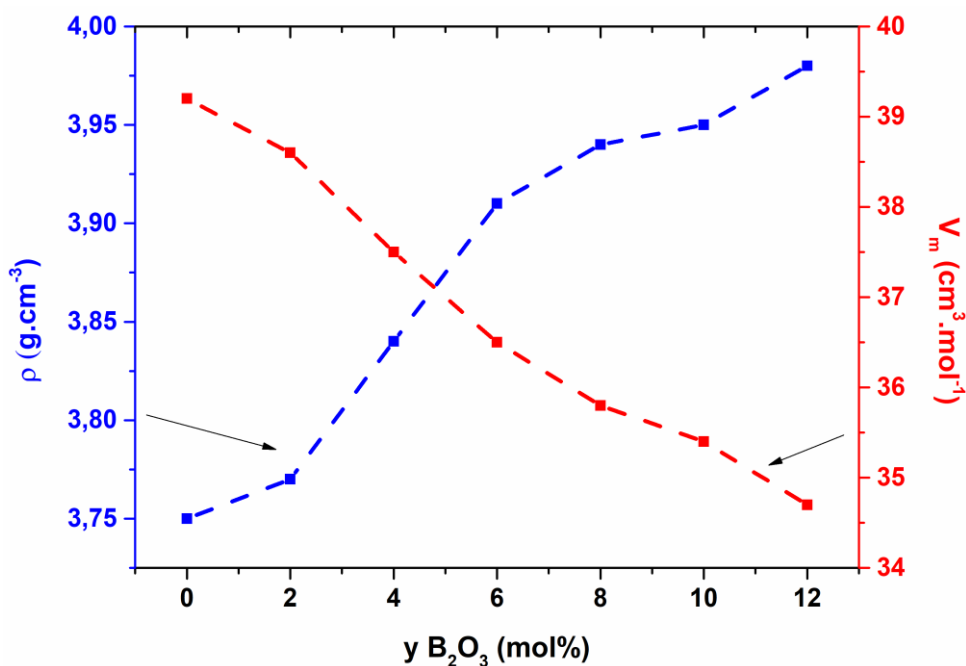
Na obr. 36 jsou uvedeny kompoziční závislosti měrné hmotnosti a molární objemu skel řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$. Na rozdíl od předchozí řady v tomto případě při záměně P_2O_5 za B_2O_3 měrná hmotnost skel monotónně vzrůstá a molární objem monotónně klesá se vzrůstem obsahu B_2O_3 ve sklech. Mohli bychom očekávat, že při záměně těžšího P_2O_5 ($M=142$) lehčím B_2O_3 ($M=69,6$) bude docházet k poklesu měrné hmotnosti skel, ale rozhodující roli zde zřejmě hraje klesající molární objem skel způsobený náhradou větších atomů fosforu s pěti atomy kyslíku menšími atomy boru s pouze třemi atomy kyslíku, což vede k těsnějšímu uspořádání strukturální sítě studovaných skel.

Tabulka 2: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_M) vzorků skel v kompozičních řadách $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ (řada B).

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	M _s [g.mol ⁻¹]	$\rho \pm 0,02$ [g.cm ⁻³]	V _M ± 0,5 [cm ³ .mol ⁻¹]
		mol. %						
A	A1	50	10	40	-	140,40	3,80	36,9
	A2	45	9	36	10	140,76	3,86	36,4
	A3	40	8	32	20	141,11	3,94	35,8
	A4	35	7	28	30	141,47	3,97	35,6
	A5	30	6	24	40	141,83	4,01	35,4
	A6	25	5	20	50	142,18	4,01	35,4
	A7	20	4	16	60	142,54	4,00	35,6
B	B1	40	-	40	20	146,90	3,75	39,2
	B2	40	2	38	20	145,45	3,77	38,6
	B3	40	4	36	20	144,00	3,84	37,5
	B4	40	6	34	20	142,56	3,91	36,5
	B5	40	8	32	20	141,11	3,94	35,8
	B6	40	10	30	20	139,67	3,95	35,4
	B7	40	12	28	20	138,22	3,98	34,7



Obr. 35. Závislost měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_M skel kompoziční řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ na obsahu MoO_3 .



Obr. 36. Závislost měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_M skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ na obsahu B_2O_3 .

4.1.2.2. Chemická odolnost

Chemická odolnost skel byla stanovena postupem popsaným v kapitole 3.2.2. experimentální části. Rychlost rozpouštění skelných vzorků byla měřena v destilované vodě po dobu 4 hod. a hodnota DR (dissolution rate) byla vypočtena dle vztahu (15). U skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ se ukázalo, že rychlost rozpouštění skel je velmi nízká. Úbytky hmotnosti skel po interakci vzorků s destilovanou vodou po dobu 4 hodin při pokojové teplotě jsou téměř neměřitelné a se složením se příliš nemění (viz tabulka 3). Obdobné výsledky byly získány též u skel řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$. Studovaná molybdáto-borofosfátová skla barnatá skla tedy vykazují vysokou chemickou odolnost.

Tabulka 3: Rychlost rozpouštění (DR) vzorků skel v kompoziční řadách $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ (řada B).

A	MoO ₃ [mol%]	m _v [g]	m _{rv} [g]	Δm [g]	A [cm ²]	DR [g.cm ⁻² .min ⁻¹].10 ⁻⁶
	0	0,4496	0,4492	0,0004	1,48	0,2
	10	0,7280	0,7275	0,0005	2,02	1,0
	20	0,7078	0,7072	0,0006	2,01	1,2
	30	0,5720	0,5711	0,0009	1,52	2,5
	40	0,4442	0,4432	0,0010	1,17	3,6
	50	0,3986	0,3966	0,0020	1,11	7,5
	60	0,4736	0,4686	0,0050	1,24	16,8
B	B ₂ O ₃ [mol%]	m _v [g]	m _{rv} [g]	Δm [g]	A [cm ²]	DR [g.cm ⁻² .min ⁻¹].10 ⁻⁶
	0	0,4100	0,4099	0,0001	1,17	0,4
	2	0,4100	0,4099	0,0001	1,15	0,4
	4	0,4508	0,4505	0,0003	1,22	1,0
	6	0,4878	0,4874	0,0004	1,34	1,2
	8	0,7078	0,7072	0,0006	2,01	1,2
	10	0,4890	0,4883	0,0007	1,34	2,2
	12	0,4654	0,4647	0,0007	1,35	2,2

4.1.3. Termická analýza

4.1.3.1. Diferenční termická analýza

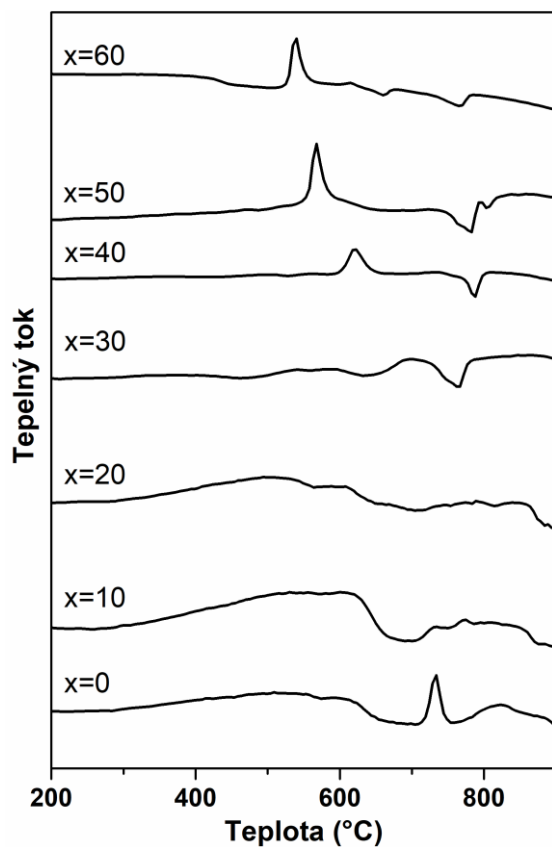
Termické vlastnosti připravených vzorků skel byly nejprve studovány pomocí tepelně-vodivostní DSC (kap. 3.2.3.). Touto termoanalytickou metodou byla studována všechna připravená skla a průběhy získaných křivek pro kompoziční řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ jsou znázorněny na obrázcích 37 a 39. V tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty teploty skelné transformace (T_g), získané z naměřených křivek jako onset změny tepelné kapacity, teploty krystalizace (T_c), odečtené jako onset krystalizačního píku a rozdíl teplot T_c-T_g , jenž je možné brát jako jednoduché měřítko termické stability skel. Určení teplot skelné transformace (T_g) bylo obtížné, poněvadž změny tepelné kapacity studovaných skel nebyly v oblasti skelné transformace příliš výrazné. K orientačnímu určení polohy T_g byly využity výsledky žárové mikroskopie. Přesnější určení teploty skelné transformace uvedených skel pak poskytla dilatometrická měření.

Tabulka 4: Teploty skelné transformace, T_g , teploty krystalizace T_c a hodnoty rozdílů teplot T_c-T_g skel kompozičních řad $(100-x)[0.5BaO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xMoO_3$ (řada A) a $40BaOyB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20MoO_3$ (řada B).

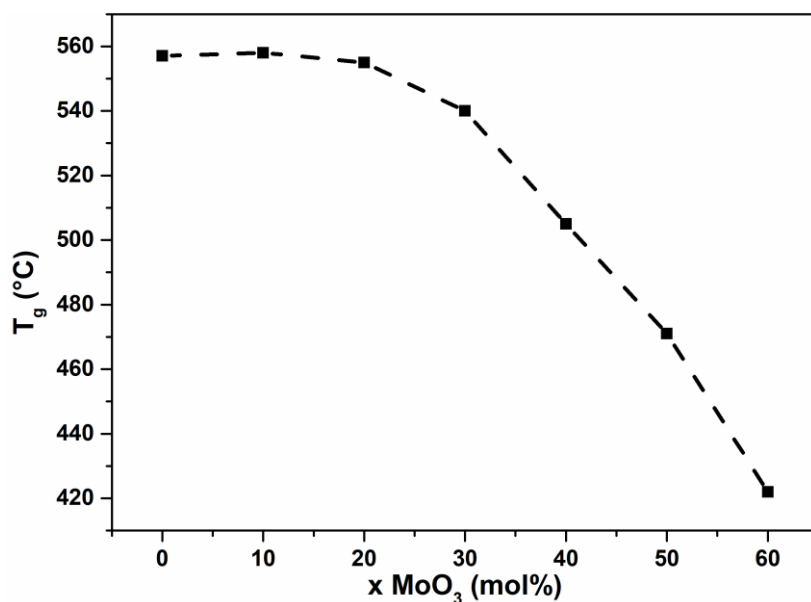
Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	$T_{g\pm 2}$ [°C]	$T_{c\pm 2}$ [°C]	$(T_c-T_g)\pm 2$ [°C]
		mol.%						
A	A1	50	10	40	0	557	719	162
	A2	45	9	36	10	558	730	172
	A3	40	8	32	20	555	-	-
	A4	35	7	28	30	540	698	158
	A5	30	6	24	40	505	603	98
	A6	25	5	20	50	471	558	87
	A7	20	4	16	60	422	529	107
B	B1	40	0	40	20	484	580	96
	B2	40	2	38	20	497	598	101
	B3	40	4	36	20	512	618	106
	B4	40	6	34	20	552	708	156
	B5	40	8	32	20	555	723	168
	B6	40	10	30	20	559	634	75
	B7	40	12	28	20	563	629	66

Termická analýza studovaných skel v kompoziční řadě $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xMoO_3$ (řada A) (obr. 37) ukázala, že většina skel při zahřívání krystalizuje v oblasti teplot 530-730°C. Pouze sklo s obsahem 20 mol.% MoO₃ nemá na křivkách DTA výrazné krystalizační píky a jeví se tedy jako termicky stabilní při ohřevu rychlostí 10 °C/min. Na obr. 38 je vynesena závislost teploty skelné transformace v kompoziční řadě A, která ukazuje, že zatímco v oblasti 0-20 mol.% MoO₃ se hodnoty T_g mění jen velmi málo, s dalšími přidávkami MoO₃ pak hodnota T_g monotónně klesá až na hodnotu 422°C u skla s 60 mol.% MoO₃. Důvodem tohoto průběhu teploty skelné transformace může být skutečnost, že ve výchozím borofosfátovém skle 50BaO-10B₂O₃-40P₂O₅ má strukturní síť takřka optimální propojení, které je v rozmezí 0-20 mol.% modifikováno tvorbou slabších vazeb Mo-O, ale od 30 mol.% MoO₃ již dochází při vestavování dalších vazeb Mo-O a úbytku vazeb B-O-P k poklesu soudržnosti strukturní sítě.

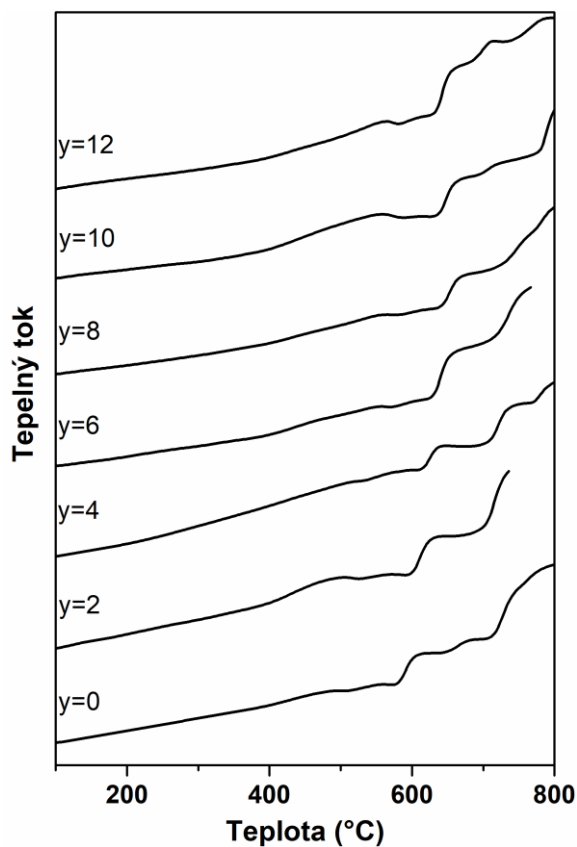
U druhé kompoziční řady $40BaO-yB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20MoO_3$, jejíž křivky DTA jsou ukázány na obr. 39, hodnoty T_g s růstem poměru B₂O₃/P₂O₅ mírně vzrůstají z hodnoty 484°C na 563°C. Závislost teploty skelné transformace skel této řady na složení je ukázána na obr. 40.



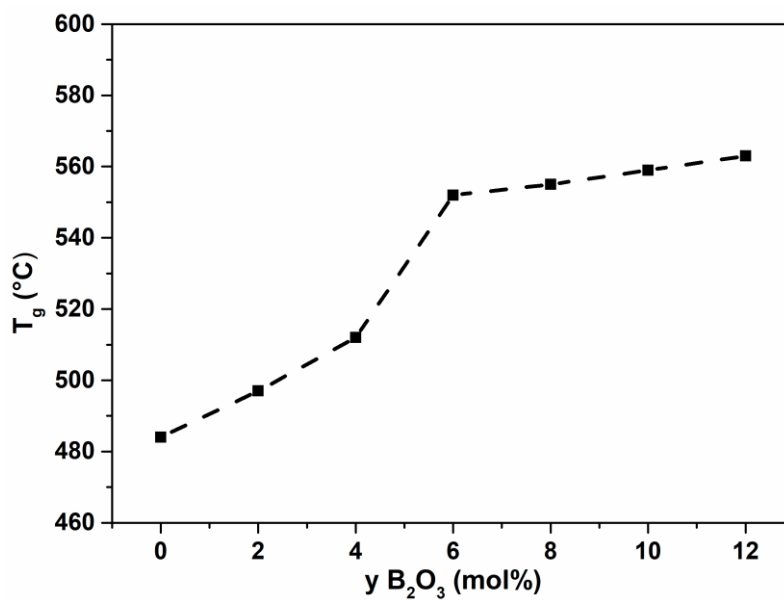
Obr. 37. Křivky průběhu diferenciální termické analýzy vzorků skel kompoziční řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.



Obr. 38. Závislost teploty skelné transformace T_g (odečtené z křivek DTA) skel řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ na obsahu MoO_3 .



Obr. 39. Křivky průběhu diferenční termické analýzy vzorků skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$.



Obr. 40. Závislost teploty skelné transformace T_g (odečtené z křivek DTA) skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ na obsahu B_2O_3 .

Z obrázku 40 je patrné, že fosfátové sklo s 20 mol.% MoO₃ má nižší hodnotu teploty skelné transformace (484°C) než výchozí borofosfátové sklo řady první 50BaO-10B₂O₃-40P₂O₅ (557°C). Přidávky B₂O₃ v tomto případě vedou k postupnému vestavování borátových strukturních celků do skelné sítě, čímž se zvyšuje hodnota T_g, což může být připsáno jednak lepšímu propojení strukturní sítě, ale též přítomností silnějších vazeb B-O (808,8 ± 20,9 kJ.mol⁻¹ [34]) v porovnání s vazbami P-O (599,0 ± 12,6 kJ mol⁻¹ [34]) a Mo-O (560,2 ± 20,9 kJ mol⁻¹ [34]).

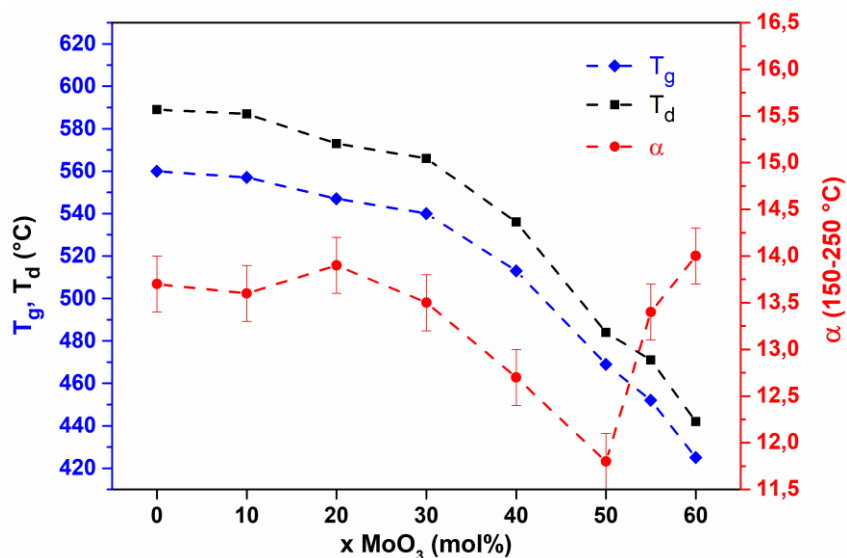
4.1.3.2. Dilatometrická měření

Tabulka 5: Hodnoty teploty skelné transformace (T_g), dilatační teploty měknutí (T_d) a koeficientu teplotní roztažnosti (α) skel kompozičních řad (100-x)[0.5BaO-0.1B₂O₃-0.4P₂O₅]-xMoO₃ (řada A) a 40BaO-yB₂O₃-(40-y)P₂O₅-20MoO₃ (řada B).

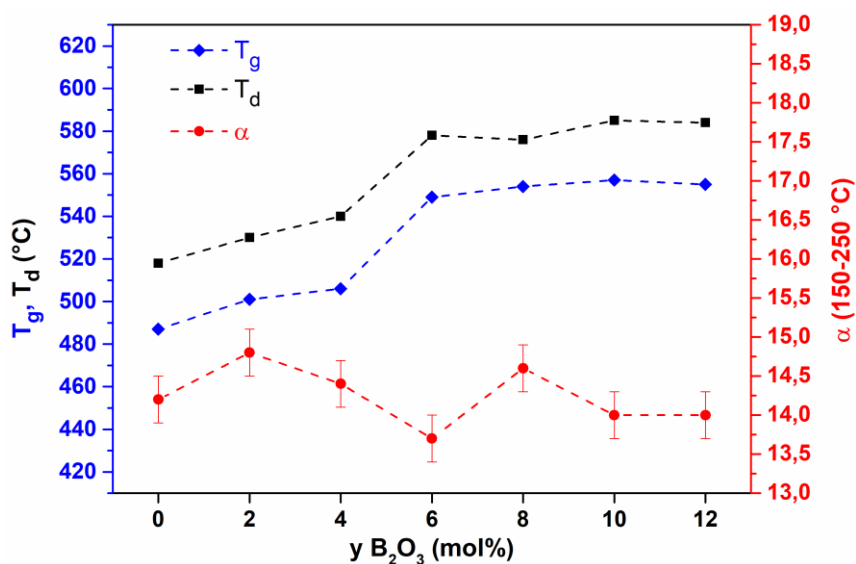
Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	T _g ±2 [°C]	T _d ±2 [°C]	α (150–250 °C) [ppm/°C]
		mol.%						
A	A1	50	10	40	0	560	589	13,7
	A2	45	9	36	10	557	587	13,6
	A3	40	8	32	20	547	573	13,9
	A4	35	7	28	30	540	566	13,5
	A5	30	6	24	40	513	536	12,7
	A6	25	5	20	50	469	484	11,8
	A7	20	4	16	60	425	442	14,0
B	B1	40	0	40	20	487	518	14,2
	B2	40	2	38	20	501	530	14,8
	B3	40	4	36	20	506	540	14,4
	B4	40	6	34	20	549	578	13,7
	B5	40	8	32	20	554	576	14,6
	B6	40	10	30	20	557	585	14,0
	B7	40	12	28	20	555	584	14,0

Způsobem popsaným v experimentální části (kap. 3.2.4.) byly změřeny dilatometrické křivky studovaných skel. Většina měření byla prováděna na vzorcích s délkou cca 20 mm. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny hodnoty teploty skelné transformace (T_g), dilatometrické teploty měknutí (T_d) a hodnoty středního koeficientu teplotní roztažnosti (α), v intervalu 150–250 °C, které jsou uvedeny v tabulce 5. Získané závislosti těchto veličin na obsahu MoO₃ ve sklech kompoziční řady A jsou uvedeny na obr. 41. Jak je z obrázku 41 patrné, s rostoucím obsahem MoO₃ klesají hodnoty jak T_g, tak i T_d. To znamená, že průběh obou veličin získaných z dilatometrických měření je obdobný závislosti T_g získané z křivek DTA a uvedené na obr. 38. Koeficient teplotní roztažnosti u skel řady A v oblasti 30–50

mol.% MoO₃ klesá z hodnoty $13,5 \cdot 10^{-6}$ až na hodnotu $11,8 \cdot 10^{-6}$ u skla s 50 mol.% MoO₃. V oblasti 50–60 mol.% MoO₃ dochází k opětovnému vzrůstu koeficientu teplotní roztažnosti až na hodnu $14,0 \cdot 10^{-6}$. Tento vzestup byl ověřen na dodatečně připraveném vzorku s 55 mol.% MoO₃, kde byla naměřena hodnota $\alpha = 13,4 \cdot 10^{-6}$. Předpokládané důvody poklesu hodnot T_g a T_d jsou uvedeny v předchozí kapitole.



Obr. 41. Kompoziční závislost T_g , T_d , α řady $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xMoO_3$ na obsahu MoO₃.



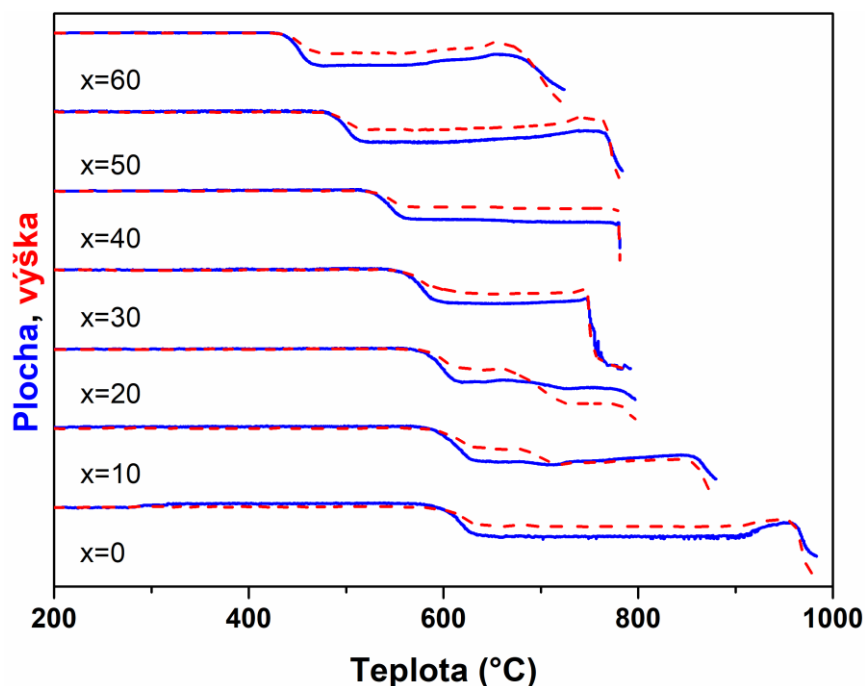
Obr. 42. Kompoziční závislost T_g , T_d , α řady $40BaO-yB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20MoO_3$ na obsahu B₂O₃.

Pro druhou kompoziční řadu B jsou ukázány na obr. 42 závislosti těchto parametrů na obsahu B₂O₃ ve sklech obsahujících 20 mol.% MoO₃. Jak je patrné z uvedeného obrázku

u skel řady B hodnoty T_g i T_d mírně vzrůstají s růstem poměru B_2O_3/P_2O_5 . Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, jako hlavní příčinu tohoto jevu lze spatřovat vestavování borátových celků do strukturní sítě skel řady B, díky čemuž dochází ke zpevnování strukturní sítě. Hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti kolísají mezi $13,7 - 14,8 \cdot 10^{-6}$.

4.1.3.3. Žárová mikroskopie

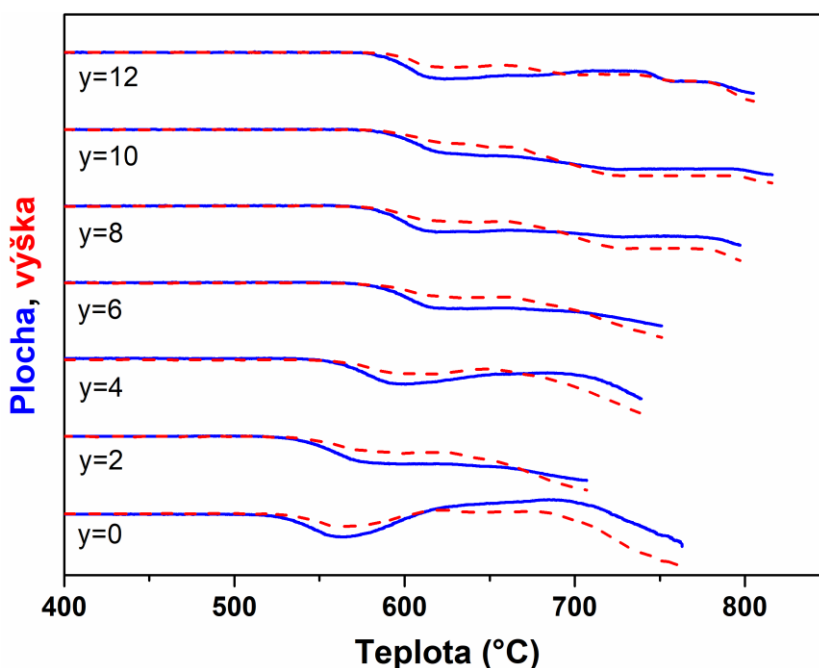
Způsobem popsaným v experimentální části (kap 3.2.5.) byly získány termoanalytické křivky vzorků obou kompozičních řad, které jsou uvedeny na obrázcích 43 a 44. Plnou modrou čarou jsou uvedeny teplotní závislosti průmětu plochy vzorku a čárkovanou čarou teplotní závislosti výšky vzorku. Na těchto křivkách dochází k první změně v oblasti skelné transformace, kdy začíná smršťování vzorků v důsledku snížení viskozity skla. Zkušební tělíska, která jsou připravována lisováním prášku se při této teplotě smršťují a snižuje se porozita vzorku. Z těchto křivek lze extrapolací zjistit teplotu, při které dochází k poklesu obou veličin zhruba o 15 až 20 %.



Obr. 43. Křivky průběhu žárové mikroskopie borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xMoO_3$. Záznam obsahuje změny průmětu plochy vzorku — a výšky vzorku - - - v závislosti na teplotě.

Předchozí experimentální měření ukázala, že ke smršťování vzorku dochází zhruba 20–30 °C nad teplotou T_g . Vzhledem k souvislosti mezi smršťováním vzorku a teplotou T_g lze z obrázku 43 vyvodit, že s růstem obsahu MoO_3 ve sklech řady A dochází

k postupnému poklesu hodnot T_g odpovídajícímu závislosti hodnot T_g na obsahu MoO_3 znázorněnému na obrázku 38. Většina křivek uvedených na obrázku 43 má nad teplotou skelné transformace rovnou část (plato) ukazující na krystalizaci skel nad touto teplotou. Zakrystalované vzorky skel pak při vyšších teplotách vykazují na křivkách DTA endotermický pík tání, kterému na křivkách žárové mikroskopie odpovídá prudký pokles jak plochy vzorky, tak výšky vzorku.

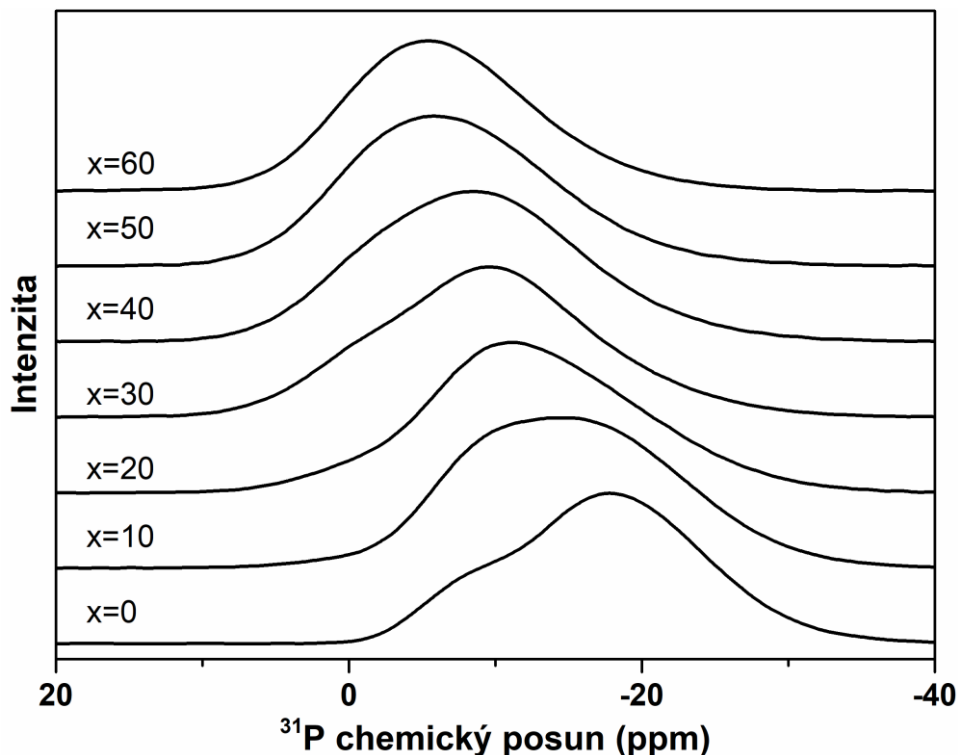


Obr. 44. Křivky průběhu žárové mikroskopie borofosfátových skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$. Záznam obsahuje změny průmětu plochy vzorku — a výšky vzorku - - - v závislosti na teplotě.

Naproti tomu skla řady B $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ s 20 mol.% MoO_3 se jevila jako termicky stálá a nedocházelo u nich ke krystalizaci, což se projevilo v postupném mírném poklesu obou sledovaných veličin (obr. 44). První změna průběhu křivek, reflektující změny v hodnotách T_g je v dobrém souhlase s výsledky dilatometrických měření (obr. 42).

4.1.4. Studium struktury skel spektroskopickými metodami

4.1.4.1. MAS NMR spektra jader ^{31}P



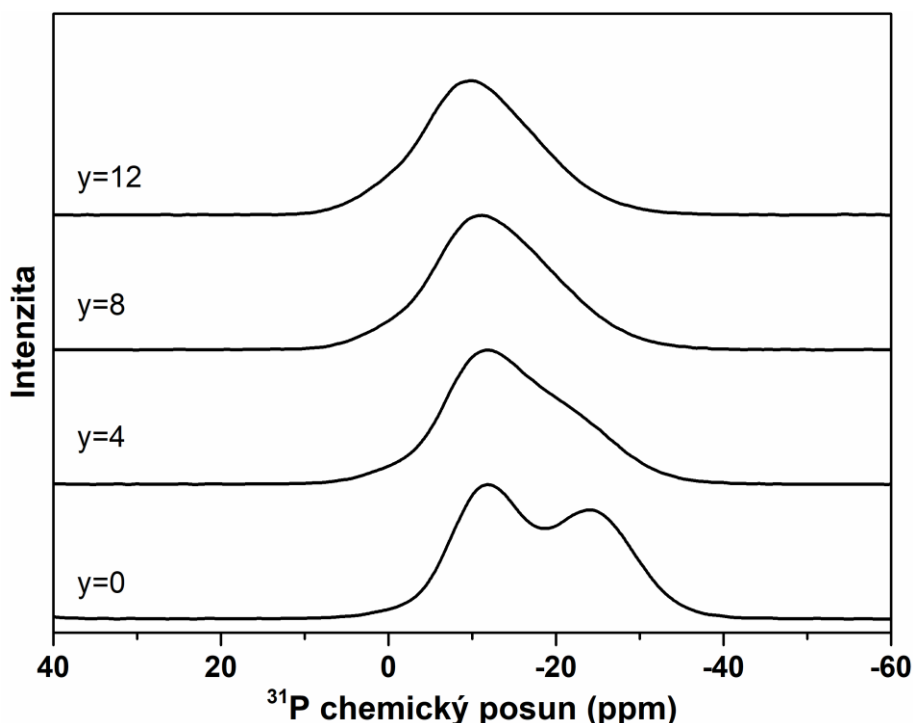
Obr. 45. MAS NMR spektra jader ^{31}P borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.

Spektra nukleární magnetické rezonance jader ^{31}P byla měřena na univerzitě v Lille ve Francii způsobem popsáním v experimentální části v kapitole 3.2.6. Pomocí MAS NMR byla studována struktura vybraných skel v kompozičních řadách $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$.

NMR spektrum výchozího skla první kompoziční řady $50\text{BaO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (obr. 45) vykazuje dva výrazné signály, přičemž první z nich s hodnotou chemického posuvu $\delta = -18$ ppm lze přiřadit metafosfátovým strukturním celkům typu Q^2 a druhý s hodnotou chemického posuvu $\delta = -8$ ppm pyrofosfátovým strukturním celkům typu Q^1 , z nichž ten s nižší zápornou hodnotou chemického posuvu (Q^1) s růstem obsahu MoO_3 ve sklech získává na intenzitě. Tyto změny lze pak interpretovat jako zkracování metafosfátových řetězců při vestavování molybdátových celků do strukturní sítě borofosfátového skla.

Byly studovány též změny NMR spekter v závislosti na změnách poměru $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ve sklech druhé kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ při konstantním obsahu 20 mol.% MoO_3 . MAS NMR spektra jader ^{31}P skel této řady jsou uvedena na obr.

46. NMR spektrum výchozího skla bez oxidu boritého $40\text{BaO}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ se skládá ze dvou rezonančních pásů s maximy při -24 ppm a -12 ppm. První z nich lze připsat fosfátovým celkům typu Q^2 a druhý fosfátovým celkům typu Q^1 . Se zvyšujícím se obsahem B_2O_3 ve sklech klesá intenzita rezonance -24 ppm a druhá rezonance se posouvá z hodnoty $\delta = -12$ ppm při $y = 0$ až na $\delta = -10$ ppm při $y = 12$. Tento posun lze připsat depolymeraci fosfátových řetězců v důsledku klesajícího obsahu P_2O_5 a rozštěpení P-O-P vazeb vestavováním borátových strukturních celků do fosfátové skelné sítě, což je v souladu se závěry vývoje závislosti T_g na růstu poměru $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$. U skel s obsahem B_2O_3 odpovídajícím hodnotám $y = 8$ a $y = 12$ je v NMR spektrech patrná přítomnost dalšího signálu ukazujícího na přítomnost strukturních celků typu Q^0 .

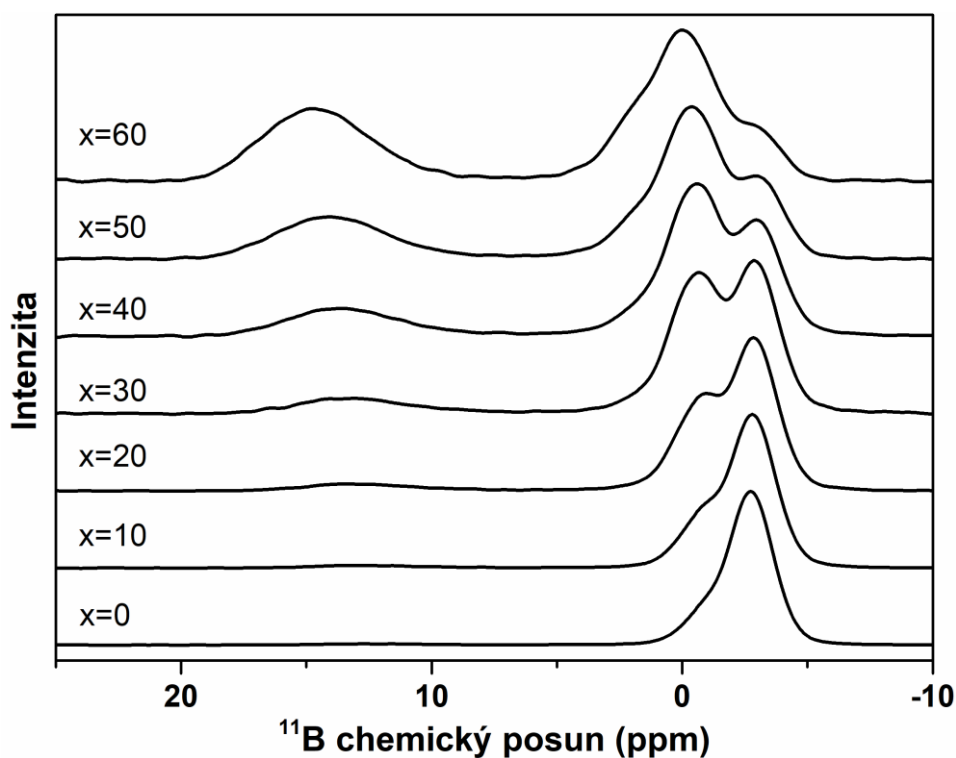


Obr. 46. MAS NMR spektra jader ^{31}P borofosfátových skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$.

4.1.4.2. MAS NMR spektra jader ^{11}B

Koordinace atomů boru byla studována pomocí MAS NMR spekter jader ^{11}B (obr. 47). Spektrum výchozího skla vykazuje jeden dominantní signál s chemickým posuvem $\delta = -2,8$ ppm, který je připisován rezonanci tetraedrických strukturních celků $\text{B}(\text{OP})_3\text{O}$ [35] a další malý signál s posuvem $\delta = -0,6$ ppm, který je přiřazován vazbám B-O-B. Ve spektrech této řady skel s růstem obsahu MoO_3 roste intenzita signálu $-0,6$ ppm na úkor signálu $-2,8$ ppm. U skel s obsahem 20-60 mol.% MoO_3 pak roste intenzita signálu

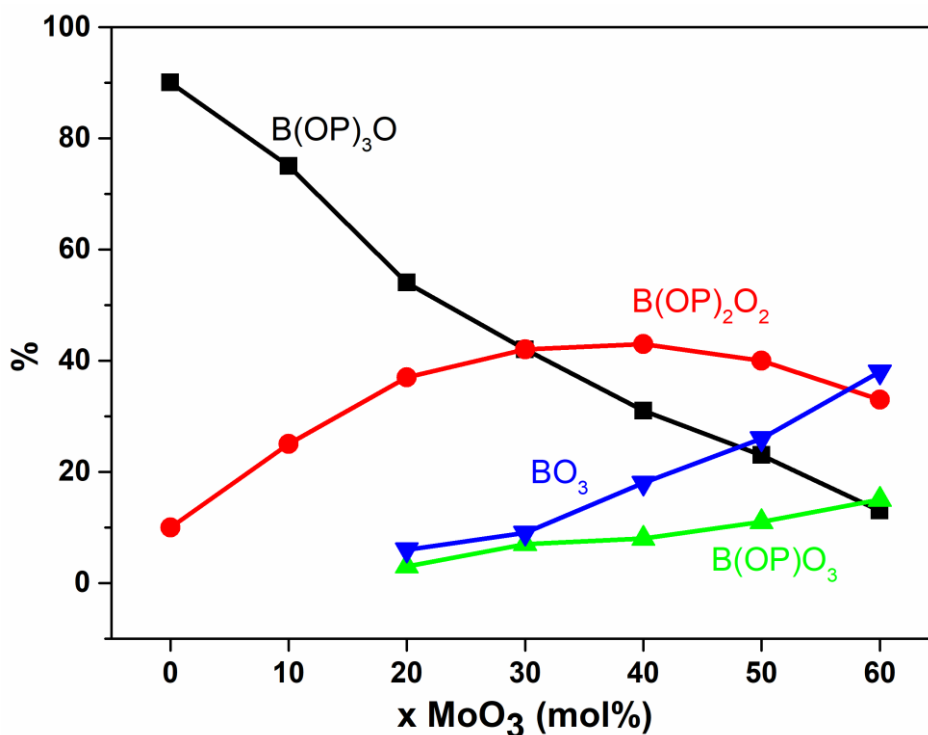
trigonálních celků BO_3 s chemickým posuvem +12,9 až +14,7 ppm. Signál s hodnotou posuvu -0,6 až -0,1 ppm přísluší tetraedrickým strukturním celkům se dvěma vazbami B-O-P [35], tedy celkům $\text{B(OP)}_2\text{O}_2$ v nichž kromě vazeb B-O-P jsou atomy boru vázány též vazbami B-O-Mo a vazbami B-O-B, event. vazbami B-O... Ba^{2+} . Náboj některých koncových vazeb B-O⁻ může být kompenzován nábojem barnatých kationtů Ba^{2+} poutaných jak k borátovým, tak k fosfátovým celkům iontovými vazbami. Rozklad spekter, jehož výsledky jsou uvedeny v tabulce 6, ukázal ovšem i na přítomnost malého množství strukturních celků $\text{B(OP)}\text{O}_3$, které obsahují jen jednu vazbu O-P. Závislost relativního počtu borátových strukturních celků na obsahu MoO_3 ve sklech je uvedena na obrázku 48. Jak je patrné z tohoto obrázku, relativní zastoupení celků $\text{B(OP)}_3\text{O}$ postupně klesá s růstem obsahu MoO_3 ve sklech, zatímco zastoupení celků $\text{B(OP)}_2\text{O}_2$ postupně vzrůstá a dosahuje maxima u skla s obsahem 40 mol.% MoO_3 . S růstem obsahu MoO_3 rovněž vzrůstá zastoupení BO_3 celků. Lze předpokládat, že tetraedrické celky BO_4 v těchto sklech s $x > 0$ obsahují nejen $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-P}$ vazby, ale také $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-Mo}$ můstky a případně vazby $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$ a $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{III}}$. Stanovení podílu jednotlivých vazeb na rezonanci celků $\text{B(OP)}_2\text{O}_2$ není z NMR dat možné. Předpokládáme, že s rostoucím obsahem MoO_3 a klesajícím obsahem boru se bude podíl vazeb B-O-Mo ve struktuře skel zvyšovat.



Obr. 47. MAS NMR spektra jader ^{11}B borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.

Tabulka 6: Hodnoty chemického posuvu (δ) a procentuální zastoupení jednotlivých borátových strukturních celků ve studovaných sklech kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.

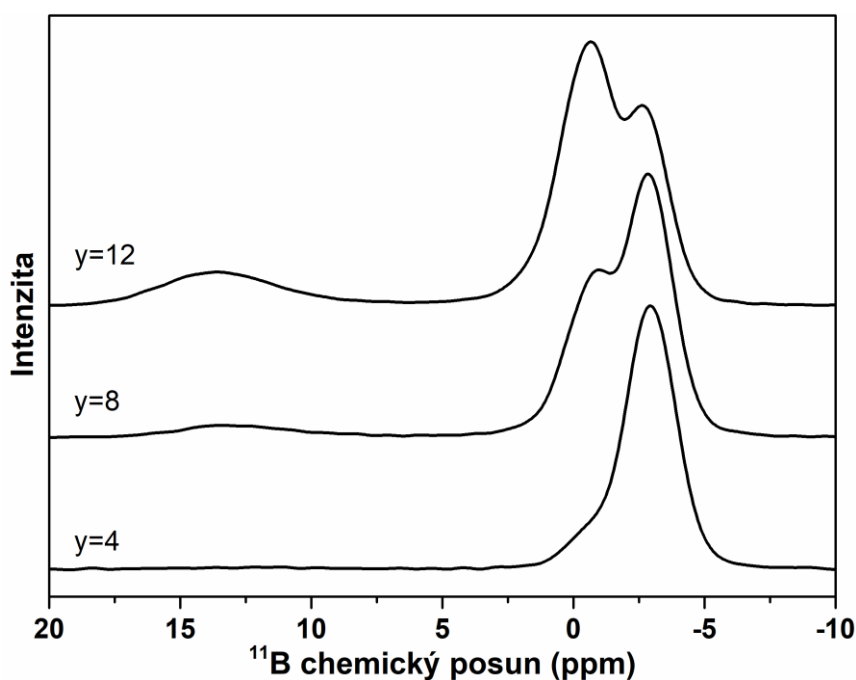
Řada	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	B(OP) ₃ O		B(OP) ₂ O ₂		B(OP)O ₃		BO ₃	
	[mol. %]				δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
					± 0.2	± 2	± 0.2	± 2	± 0.2	± 2	± 0.2	± 2
A	50	10	40	0	-2,8	90	-0,6	10	-	-		
	45	9	36	10	-2,9	75	-0,8	25	-	-		
	40	8	32	20	-3,0	54	-0,8	37	1,0	3	12,9	6
	35	7	28	30	-3,0	42	-0,7	42	1,1	7	13,2	9
	30	6	24	40	-3,1	31	-0,6	43	1,5	8	13,6	18
	25	5	20	50	-3,0	23	-0,4	40	1,5	11	13,9	26
	20	4	16	60	-2,9	13	-0,1	33	2,0	15	14,7	38



Obr. 48. Závislost relativního zastoupení borátových strukturních celků ve sklech $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.

MAS NMR spektra jader ¹¹B skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ byla měřena pouze u tří skel s $y = 4, 8$ a 12 . Tato tři spektra jsou uvedena na obr. 49 a ukazují trend změn ve spektrech s rostoucím poměrem $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$. I v tomto případě sklo s nejnižším obsahem B_2O_3 v NMR spektru obsahuje dvě rezonance celků BO_4 . První z nich s hodnotou chemického posuvu $-3,0$ ppm je dominantní rezonancí a druhá s hodnotou

chemického posuvu $-0,8$ ppm je rezonancí slabší. Rezonance celků BO_3 v oblasti $+13$ ppm není na tomto spektru patrná. S růstem obsahu B_2O_3 ovšem intenzita rezonance při $-0,8$ ppm rapidně vzrůstá a činí u skla s 12% B_2O_3 58% borátových celků a je přitom doprovázena signálem $+13,6$ ppm příslušejícím BO_3 celkům, které tvoří v tomto skle 15% všech borátových celků. Rozkladem těchto spekter byly získány hodnoty zastoupení jednotlivých borátových strukturních celků ve strukturní síti borofosfátových skel, které jsou uvedeny v tabulce 7. Vzrůst obsahu B_2O_3 má velice výrazný vliv na intenzitu rezonance s $\delta = -0,8$ ppm, která u skla s $12\text{ mol.}\%$ B_2O_3 tvoří 58% borátových strukturních celků a je připisována celkům $\text{B(OP)}_2\text{O}_2$. Na této rezonanci se podílejí pravděpodobně jak celky s vazbami B-O-B, tak celky s vazbami B-O-Mo, vzhledem k tomu, že s poklesem obsahu P_2O_5 v této řadě skel bude při konstantním obsahu MoO_3 docházet k náhradě můstků P-O-Mo můstky B-O-Mo.



Obr. 49. MAS NMR spektra jader ^{11}B borofosfátových skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$.

Tabulka 7: Hodnoty chemického posuvu (δ) a procentuální zastoupení jednotlivých borátových strukturních celků ve studovaných sklech kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$.

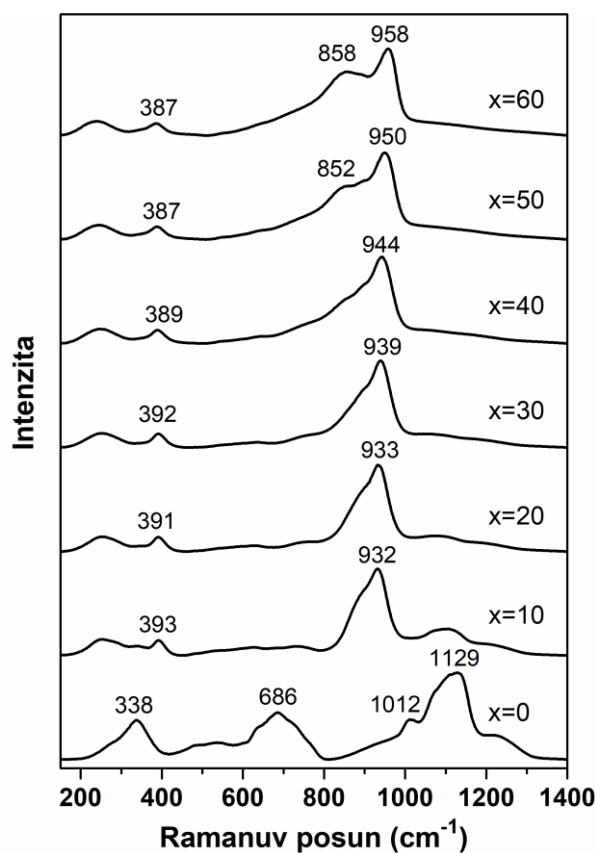
Řada	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	B(OP) ₃ O		B(OP) ₂ O ₂		BO ₃	
	[mol. %]				δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
					± 0.2	± 2	± 0.2	± 2	± 0.2	± 2
B	40	4	36	20	-3,0	85	-0,8	15	-	-
	40	8	32	20	-3,0	56	-0,8	38	12,9	6
	40	12	28	20	-2,9	27	-0,6	58	13,6	15

4.1.4.3. Ramanova spektroskopie

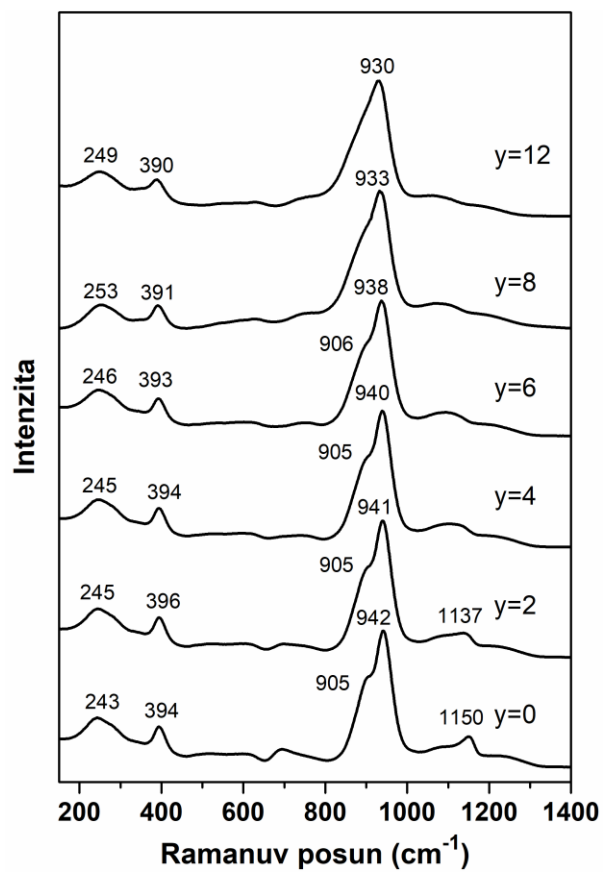
Postupem popsaným v experimentální části (kap. 3.2.7.) byla získána Ramanova spektra všech vzorků skel. Získaná Ramanova spektra kompozičních řad $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ jsou ukázána na obr. 50 a 51. Spektrum výchozího skla $50\text{BaO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ z kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (obr. 50) vykazuje jeden dominantní pás 1129 cm^{-1} , který je přiřazován symetrické valenční vibraci nemůstkových atomů kyslíku ve fosfátových strukturních celcích PO_4 [22] a dále intenzivní pás 686 cm^{-1} , připisovaný vibracím můstkových atomů kyslíku v můstcích P-O-P mezi fosfátovými tetraedry [22]. Pás 338 cm^{-1} lze pak připsat deformačním vibracím fosfátových strukturních celků [22]. Intenzita pásu 1129 cm^{-1} výrazně klesá s růstem obsahu MoO_3 ve studovaných borofosfátových sklech. Důvodem poklesu jeho intenzity je přítomnost silného vibračního pásu 932 cm^{-1} , připisovaného vibracím vazeb Mo-O v molybdátových oktaedrech MoO_6 [22]. Ramanův rozptyl na těchto oktaedrech je daleko efektivnější než na fosfátových tetraedrech, a proto postupně s růstem obsahu MoO_3 ve studovaných sklech dochází v rozmezí koncentrací 0-20 mol.% MoO_3 k vymizení vibračních pásů charakteristických pro fosfátové strukturní celky. Dominantní pás vibrací vazeb Mo-O $932-958\text{ cm}^{-1}$, jehož poloha se s růstem obsahu MoO_3 ve sklech posouvá výrazně k vyšším hodnotám vlnočtů z 932 cm^{-1} u skla s 10 mol.% MoO_3 až na 958 cm^{-1} u skla s 60 mol.% MoO_3 . Při růstu obsahu oxidu molybdenového v borofosfátových sklech barnatých se objevují další výrazné pásy, a to široký pás $852-858\text{ cm}^{-1}$ a pás $387-393\text{ cm}^{-1}$. První z nich je připisován vibracím vazeb Mo-O v řetězcích Mo-O-Mo a druhý z nich pak vibracím vazeb P-O-Mo [22]. Široký pás $852-858\text{ cm}^{-1}$ ve spektrech skel s obsahem $x = 50-60\text{ mol.}\%$ MoO_3 ukazuje na tvorbu klastrů

z oktaedrů MoO_6 , které jsou navzájem propojeny svými vrcholy molybdenových oktaedrů můstky Mo-O-Mo [22].

Ramanova spektra byla též získána od skel v druhé kompoziční řadě $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$ (viz obr. 51), ve které je P_2O_5 nahrazován B_2O_3 při konstantním obsahu 20 mol.% MoO_3 . Těmto spektrům vévodí intenzivní vibrační pás $942-930\text{ cm}^{-1}$, jehož maximum se s růstem obsahu B_2O_3 posouvá ke kratším hodnotám vlnočtu. Tím zároveň ve spektrech skel s 8 a 12 mol.% B_2O_3 vymizí druhý blízký pás 905 cm^{-1} . S růstem obsahu B_2O_3 je možné pozorovat i změny struktury Ramanových spekter v oblasti $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, kde se nachází slabý pás valenčních vibrací nemůstkových atomů kyslíku na fosfátových tetraedrech, jenž s poklesem obsahu P_2O_5 slábne a posouvá se k nižším hodnotám vlnočtů. Tento posuv odpovídá vestavování borátových celků do fosfátových řetězců. Protože vibrační pásy fosfátových strukturních jednotek jsou velmi slabé (ještě daleko slabší jsou vibrace borátových strukturních celků [19]), můžeme v Ramanových spektrech pozorovat změny jen u pásů připisovaných vibracím molybdatových strukturních celků. V oblasti nižších hodnot vlnočtů pak jen k malým změnám dochází u pásu $390-396\text{ cm}^{-1}$ (vibrace vazeb P-O-Mo [22]) a pásu $243-253\text{ cm}^{-1}$ (deformační vibrace fosfátových celků).



Obr. 50. Ramanova spektra vzorků borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.



Obr. 51. Ramanova spektra vzorků borofosfátových skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{MoO}_3$.

4.2. Borofosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem wolframovým

4.2.1. Charakterizace připravených vzorků

Postupem popsáním v experimentální části (kap. 3.1.2.) byla připravena borofosfátová skla barnatá modifikovaná přísadkami oxidu wolframového. V kompoziční řadě C $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ byla připravena skla s obsahem oxidu wolframového 0, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 mol.%. V kompoziční řadě D $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ byla připravena skla s obsahem oxidu boritého 0, 2, 4, 6, 8, 10 a 12 mol.%. Skla s obsahem WO_3 jsou zbarvena modře, což je způsobeno přítomností W^{5+} iontů. Intenzita zbarvení prudce vzrůstá s obsahem WO_3 . Skla s obsahem nad 30 mol.% WO_3 jsou již prakticky neprůsvitná. Vzorky skel z řady D s obsahem boru nad 10 mol.% mají světlejší zbarvení oproti ostatním vzorkům této řady. Snímky vzorku skel z kompoziční řady C jsou uvedeny na obrázku 52.

Tabulka 8: Charakteristika připravených vzorků systému $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (řada D).

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	Barva vzorku
		mol.%				
C	C1	50	10	40	0	čirá, bezbarvá
	C2	45	9	36	10	modrý nádech
	C3	40	8	32	20	modrá
	C4	35	7	28	30	tmavě modrá
	C5	30	6	24	40	tmavě modrá
	C6	25	5	20	50	tmavě modrá
	C7	20	4	16	60	tmavě modrá
D	D1	40	0	40	20	modrá
	D2	40	2	38	20	modrá
	D3	40	4	36	20	modrá
	D4	40	6	34	20	modrá
	D5	40	8	32	20	modrá
	D6	40	10	30	20	světle modrá
	D7	40	12	28	20	světle modrá



Obr. 52 . Snímky vzorků skel řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ v pořadí od $x=0$ do $x=60$.

4.2.2. Fyzikálně-chemické vlastnosti skel

4.2.2.1. Měrná hmotnost a molární objem

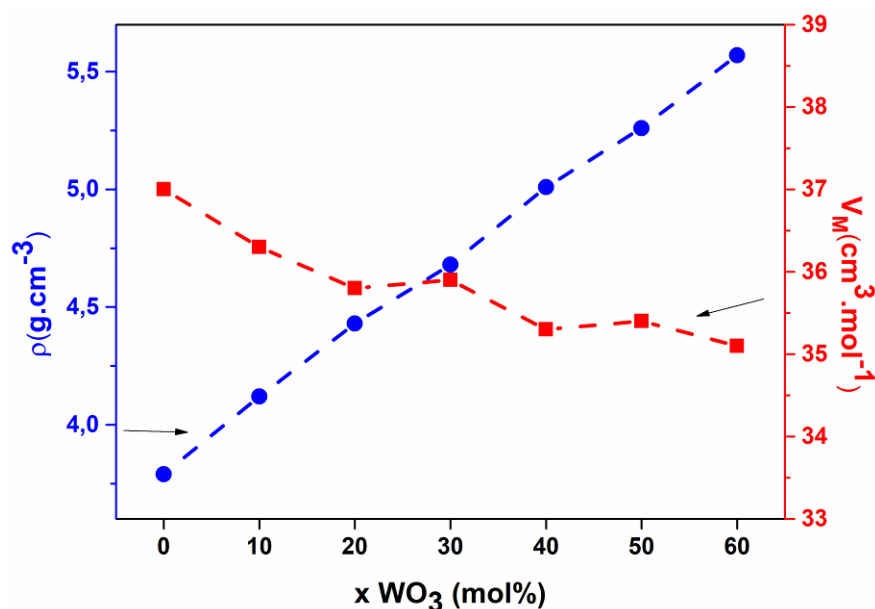
Měrná hmotnost (ρ) skel byla stanovena pomocí heliového pyknometru uvedeném v kapitole 3.2.1. experimentální části. Z hodnot měrných hmotností byl následně vypočten molární objem (V_M) ze vztahu (14) uvedeného v kapitole 3.2.1. Hodnoty střední molární hmotnosti (\bar{M}_s), měrné hmotnosti (ρ) a molárního objemu (V_M) pro skla připravená v rámci jednotlivých kompozičních řad jsou uvedeny v tabulce 9.

Na obr. 53 je vynesena závislost měrné hmotnosti skel v kompoziční řadě $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$, která v celém rozsahu 0-60 mol.% WO_3 lineárně vzrůstá z důvodu vysoké relativní molekulové hmotnosti WO_3 . Naproti tomu molární objem skel této řady klesá vzhledem k tomu, že se snižuje počet atomů ve vzorcové jednotce.

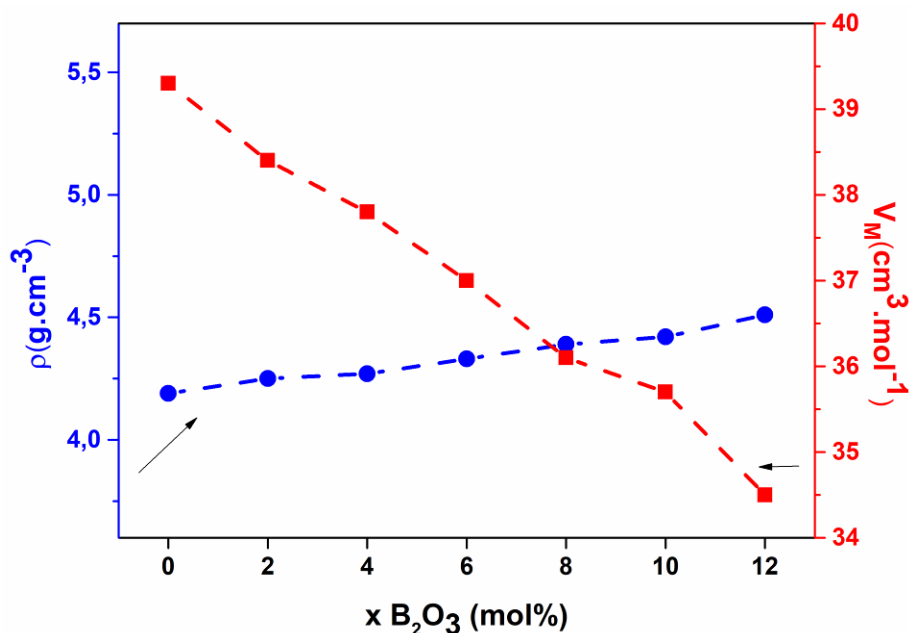
Na obr. 54 jsou uvedeny kompoziční závislosti měrné hmotnosti a molárního objemu skel řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$. Měrná hmotnost skel této řady rovněž monotónně vzrůstá. Naproti tomu molární objem skel této řady monotónně klesá vzhledem k tomu, že je 7 atomů P_2O_5 nahrazováno 5 atomy B_2O_3 . Při záměně těžšího P_2O_5 ($M=142$) lehčím B_2O_3 ($M=69,6$) by mělo docházet k poklesu měrné hmotnosti skel, ale rozhodující roli zde zřejmě hraje klesající molární objem skel, způsobený náhradou větších atomů fosforu s pěti atomy kyslíku menšími atomy boru s pouze třemi atomy kyslíku, což vede k těsnějšímu uspořádání strukturní sítě studovaných skel.

Tabulka 9: Měrná hmotnost (ρ) a molární objem (V_m) vzorků skel v kompozičních řadách $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (řada D).

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	M _s [g.mol ⁻¹]	$\rho \pm 0,02$ [g.cm ⁻³]	V _m ± 0,5 [cm ³ .mol ⁻¹]
		mol. %						
C	C1	50	10	40	0	140,40	3,80	36,9
	C2	45	9	36	10	149,55	4,12	36,3
	C3	40	8	32	20	158,69	4,43	35,8
	C4	35	7	28	30	167,83	4,68	35,9
	C5	30	6	24	40	176,98	5,01	35,3
	C6	25	5	20	50	186,12	5,26	35,4
	C7	20	4	16	60	195,26	5,57	35,1
D	D1	40	0	40	20	164,48	4,19	39,3
	D2	40	2	38	20	163,03	4,25	38,4
	D3	40	4	36	20	161,58	4,27	37,8
	D4	40	6	34	20	160,14	4,33	37,0
	D5	40	8	32	20	158,69	4,39	36,1
	D6	40	10	30	20	157,24	4,41	35,7
	D7	40	12	28	20	155,80	4,51	34,5



Obr. 53. Závislost měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_m skel kompoziční řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ na obsahu WO_3 .



Obr. 54. Závislost měrné hmotnosti ρ a molárního objemu V_M skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ na obsahu B_2O_3 .

4.2.2.2. Chemická odolnost

Tabulka 10: Rychlost rozpouštění (DR) vzorků skel v kompoziční řadách $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (řada D).

	WO ₃	m _v	m _{rv}	Δm	A	DR
	[mol%]	[g]	[g]	[g]	[cm ²]	[g.cm ⁻² .min ⁻¹].10 ⁻⁷
C	0	0,4496	0,4492	0,0004	1,48	0,2
	10	0,6110	0,6105	0,0005	1,51	2,3
	20	0,6108	0,6102	0,0006	1,43	2,9
	30	0,6211	0,6208	0,0006	1,38	3,0
	40	0,7473	0,7466	0,0007	1,46	3,3
	50	0,6264	0,6257	0,0007	1,24	3,9
	60	0,5234	0,5228	0,0006	0,98	4,3
D	B ₂ O ₃	m _v	m _{rv}	Δm	A	DR
	[mol%]	[g]	[g]	[g]	[cm ²]	[g.cm ⁻² .min ⁻¹].10 ⁻⁷
	0	0,5079	0,5072	0,0012	1,22	6,8
	2	0,5670	0,5659	0,0011	1,45	5,3
	4	0,5477	0,5470	0,0007	1,36	3,6
	6	0,5217	0,5209	0,0008	1,26	4,4
	8	0,6108	0,6102	0,0006	1,43	2,9
	10	0,5342	0,5333	0,0009	1,24	5,0
12	0,4769	0,4763	0,0006	1,09	3,8	

Chemická odolnost skel byla stanovena postupem popsáním v kapitole 3.2.2. experimentální části. Rychlost rozpouštění skelných vzorků byla měřena v destilované vodě po dobu 24 hod. a hodnota DR (dissolution rate) byla vypočtena dle vztahu (15). Zjištěné hodnoty rychlosti rozpouštění vzorků jsou na hranici měřitelnosti. U skel kompoziční řady $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xWO_3$ se ukázalo, že rychlost rozpouštění skel je velmi nízká pod $5 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Úbytky hmotnosti skel po interakci vzorků s destilovanou vodou po dobu 24 hodin při pokojové teplotě jsou v hodnotách desetin miligramu a se složením se téměř nemění. Ve druhé kompoziční řadě $40BaO-yB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20WO_3$ jsou rovněž úbytky hmotnosti měřených krychliček minimální. Studovaná borofosfátová skla barnatá modifikovaná WO_3 tedy vykazují vysokou chemickou odolnost.

4.2.3. Termická analýza

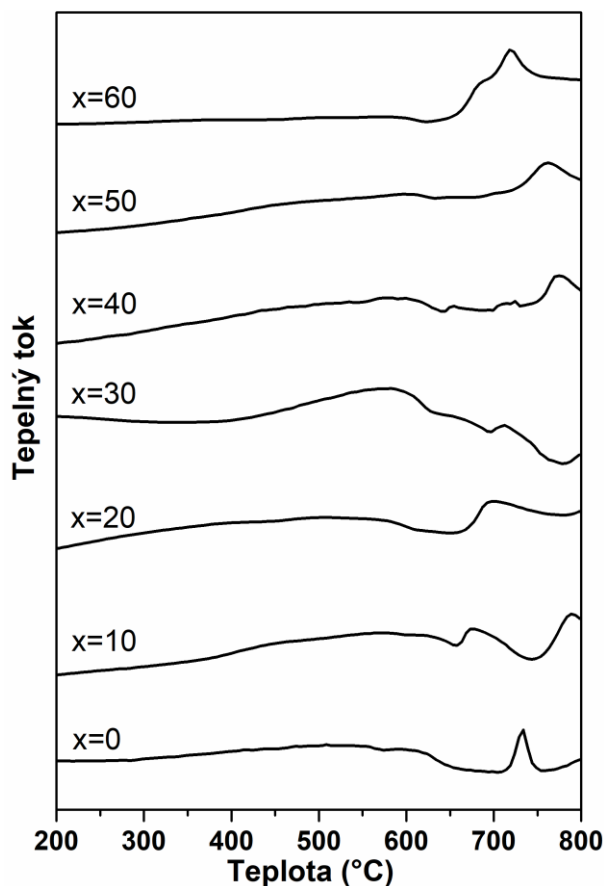
4.2.3.1. Diferenční termická analýza

Tabulka 11: Teploty skelné transformace (T_g) skel kompozičních řad $(100-x)[0.5BaO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xWO_3$ (řada C) a $40BaO-yB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20WO_3$ (řada D).

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	$T_g \pm 2$ [°C]	$T_c \pm 2$ [°C]	$(T_c - T_g) \pm 2$ [°C]
		mol. %						
C	C1	50	10	40	0	557	-	-
	C2	45	9	36	10	586	-	-
	C3	40	8	32	20	604	-	-
	C4	35	7	28	30	609	-	-
	C5	30	6	24	40	619	-	-
	C6	25	5	20	50	608	-	-
	C7	20	4	16	60	593	-	-
D	D1	40	0	40	20	504	600	96
	D2	40	2	38	20	530	638	108
	D3	40	4	36	20	558	649	91
	D4	40	6	34	20	577	660	83
	D5	40	8	32	20	604	672	68
	D6	40	10	30	20	610	675	65
	D7	40	12	28	20	615	679	64

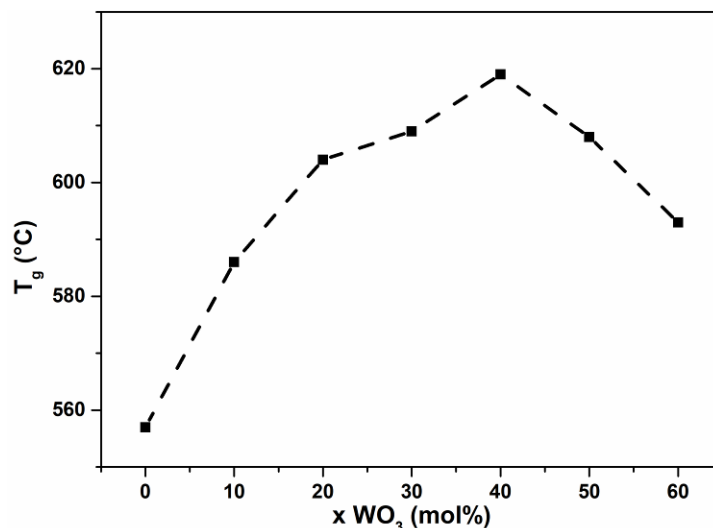
Touto termoanalytickou metodou byla studována všechna připravená skla a průběhy získaných křivek pro kompoziční řady $(100-x)[0.5BaO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xWO_3$ a $40BaO-yB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20WO_3$ jsou znázorněny na obrázcích 55 a 57. V tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty teploty skelné transformace (T_g), získané z naměřených křivek jako onset změny tepelné kapacity. I když u některých skel řady C docházelo ke krystalizaci při jejich ohřevu,

u jiných skel však krystalizační píky nebyly zcela zřetelné. Proto u této řady skel nebyly vyhodnocovány teploty T_c a nebyla též zvažována termická stabilita skel. Určení teplot skelné transformace T_g bylo obtížné, poněvadž změny tepelné kapacity studovaných skel v oblasti skelné transformace nebyly příliš výrazné. V některých případech proto k orientačnímu určení polohy T_g byly využity výsledky žárové mikroskopie. Přesnější určení teploty skelné transformace uvedených skel pak poskytla termomechanická analýza.

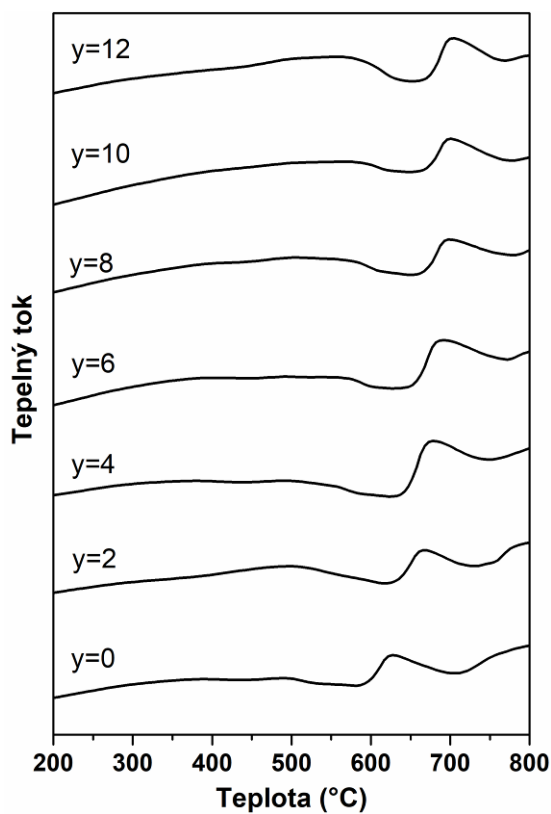


Obr. 55. Křivky průběhu diferenční termické analýzy vzorků skel kompoziční řady $(100-x)[0.5BaO-0.1B_2O_3-0.4P_2O_5]-xWO_3$.

Na obr. 56 je vynesena závislost teploty skelné transformace v kompoziční řadě C, která ukazuje, že zatímco v oblasti 0-40 mol.% WO_3 hodnoty T_g v intervalu 557-619 °C rostou, s dalšími přidávkami WO_3 pak hodnota T_g klesá až na hodnotu 593 °C u skla s 60 mol.% WO_3 .



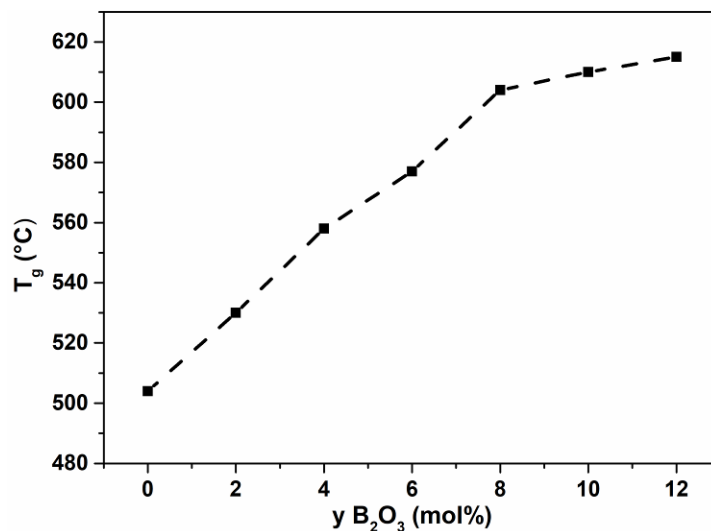
Obr. 56. Závislost teploty skelné transformace T_g (odečtené z křivek DTA) skel řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ na obsahu WO_3 .



Obr. 57. Křivky průběhu diferenční termické analýzy vzorků skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$.

U druhé kompoziční řady D $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$, jejíž křivky DTA jsou ukázány na obr. 57, je závislost hodnot T_g na složení znázorněna na obr. 58. Hodnoty T_g s růstem poměru $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ mírně vzrůstají z teploty 504°C až na 615°C . Z této závislosti je patrné, že vestavování borátových celků do strukturní sítě skel řady D vede k vyšší

propojenosti strukturální sítě a tím ke zvýšení hodnot teploty skelné transformace. Dalším faktorem pak může být přítomnost silnějších vazeb B-O ($808,8 \pm 20,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [34]) v porovnání s vazbami P-O ($599,0 \pm 12,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [34]) a W-O ($672,0 \pm 20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ [34]).



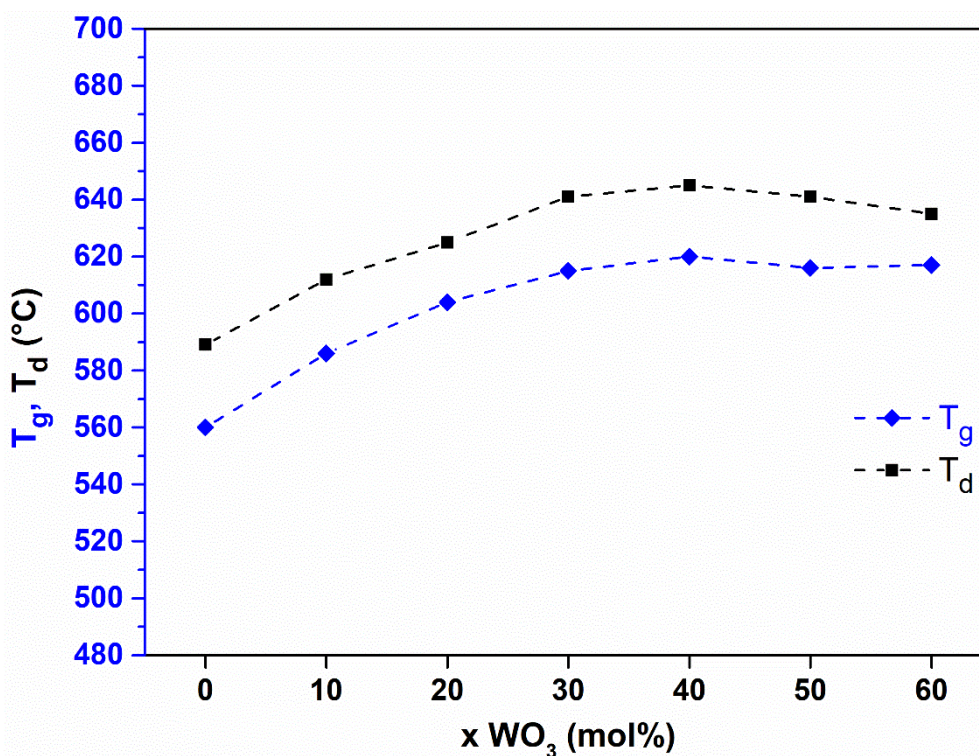
Obr. 58. Závislost teploty skelné transformace T_g (odečtené z křivek DTA) skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ na obsahu B_2O_3 .

4.2.3.2. Termomechanická analýza

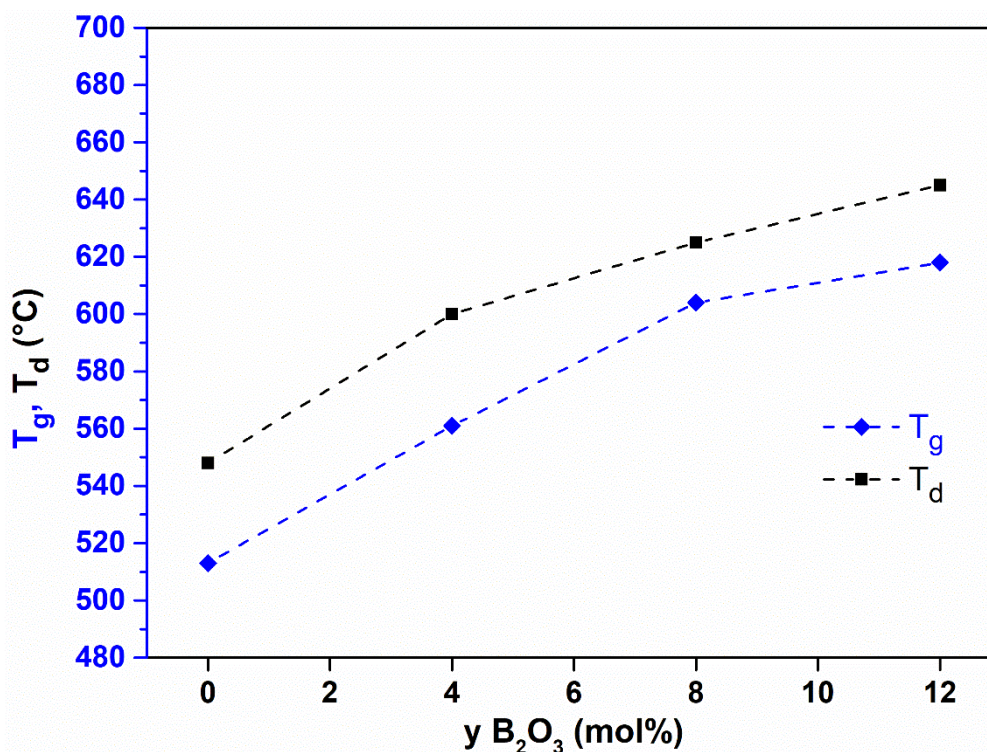
Borofosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem wolframovým po syntéze během chladnutí často praskala a vzorky vhodné pro dilatometrická měření v délce cca 20 mm se podařilo připravit jen u několika z nich. Z tohoto důvodu byla ve většině případů provedena měření pouze na termomechanickém analyzátoru popsaném v experimentální části (kap. 3.2.4.). Délka těchto vzorků byla cca 5 mm. Ze získaných dilatometrických křivek byly odečteny hodnoty teploty skelné transformace (T_g) a dilatometrické teploty měknutí (T_d). Hodnoty středního koeficientu teplotní roztažnosti (α) nebyly určeny, protože u vzorků s uvedenou délkou byla chyba měření koeficientu teplotní roztažnosti relativně vysoká a jejich hodnoty nejsou proto v tabulce 12 uvedeny. Získané závislosti hodnot T_g a T_d na obsahu WO_3 ve sklech kompoziční řady C $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ jsou ukázány na obr.59. Stejně veličiny pro řadu D $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ jsou pak uvedeny na obr. 60. Z obrázku 59 je patrné, že s rostoucím obsahem WO_3 stoupají hodnoty T_g i T_d až po vzorek s obsahem 40 mol.% WO_3 , kde dosahují maxima. Dále se tyto hodnoty příliš nemění. U skel řady D hodnoty T_g i T_d vzrůstají s růstem obsahu B_2O_3 . Za hlavní příčinu tohoto jevu lze považovat zpevňování strukturální sítě skla díky vestavování borátových celků do této sítě, jak již bylo uvedeno výše u výsledků termické analýzy.

Tabulka 12: Hodnoty teploty skelné transformace (T_g) a dilatační teploty měknutí (T_d) skel kompozičních řad $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$.

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	T _g ±2 [°C]	T _d ±2 [°C]
		mol.%					
C	C1	50	10	40	0	560	589
	C2	45	9	36	10	586	612
	C3	40	8	32	20	604	625
	C4	35	7	28	30	615	641
	C5	30	6	24	40	620	645
	C6	25	5	20	50	616	641
	C7	20	4	16	60	617	635
D	D1	40	0	40	20	513	548
	D3	40	4	36	20	561	600
	D5	40	8	32	20	604	625
	D7	40	12	28	20	618	645



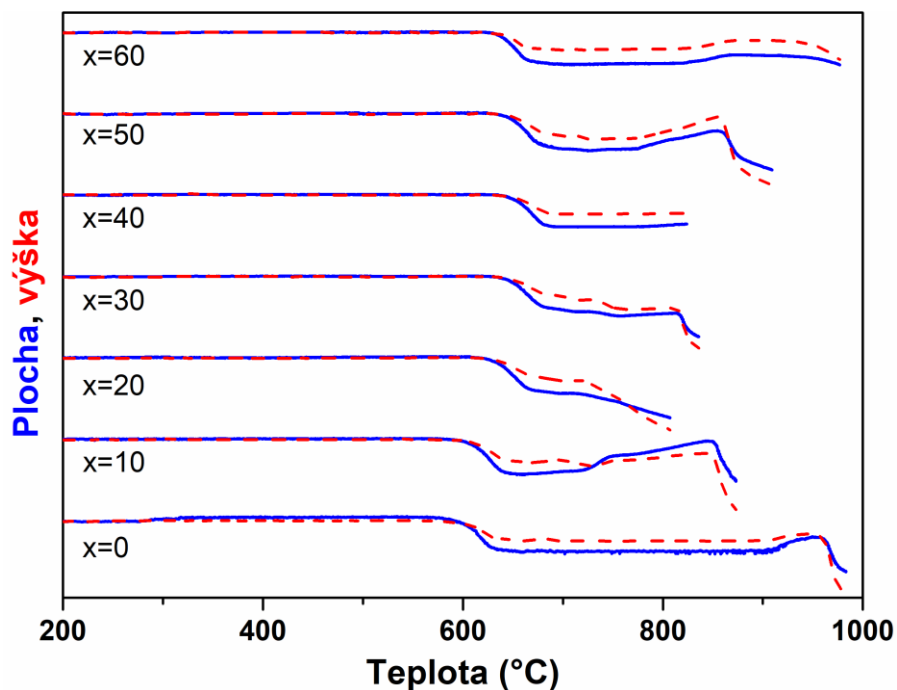
Obr. 59. Kompoziční závislost T_g a T_d řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ na obsahu WO_3 .



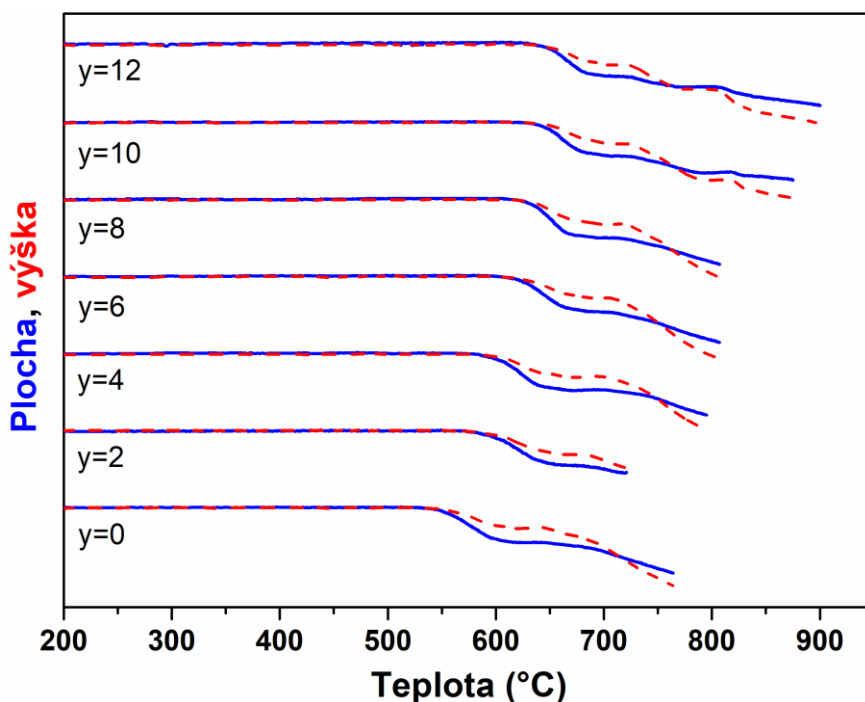
Obr. 60. Kompoziční závislosti hodnot T_g a T_d řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ na obsahu B_2O_3 .

4.2.3.3. Žárová mikroskopie

Způsobem popsaným v experimentální části (kap 3.2.5.) byly získány termoanalytické křivky vzorků kompozičních řad C $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ i D $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$, které jsou uvedeny na obrázcích 61 a 62. Plnou modrou čarou jsou uvedeny teplotní závislosti průmětu plochy vzorku a přerušovanou čarou teplotní závislosti výšky vzorku. Na těchto křivkách dochází k první změně v oblasti skelné transformace, kdy nastává smršťování vzorků způsobeného snížením viskozity skla. Zkušební tělíska, která jsou připravována lisováním prášku se při této teplotě smršťují a snižuje se porozita vzorku. Z těchto křivek lze extrapolací zjistit teplotu, při které dochází k poklesu obou veličin zhruba o 15 až 20 %. Předchozí experimentální měření ukázala, že ke smršťování vzorku dochází zhruba 20–30 °C nad teplotou T_g . Vzhledem k souvislosti mezi smršťováním vzorku a teplotou T_g lze z obrázku 61 vyvodit, že s růstem obsahu WO_3 ve sklech řady C dochází ke zvyšování hodnot T_g až po vzorek s obsahem 40 mol.% WO_3 , kde hodnota T_g dosahuje maxima, a poté klesá. Na křivce vzorku s $x = 20$ mol.% WO_3 postupně klesá za T_g jak výška vzorku, tak plocha průmětu vzorku z důvodu postupně klesající viskozity skla. Průběh křivek na obrázku 62 ukazuje na postupný nárůst hodnot T_g se zvyšujícím se obsahem B_2O_3 .



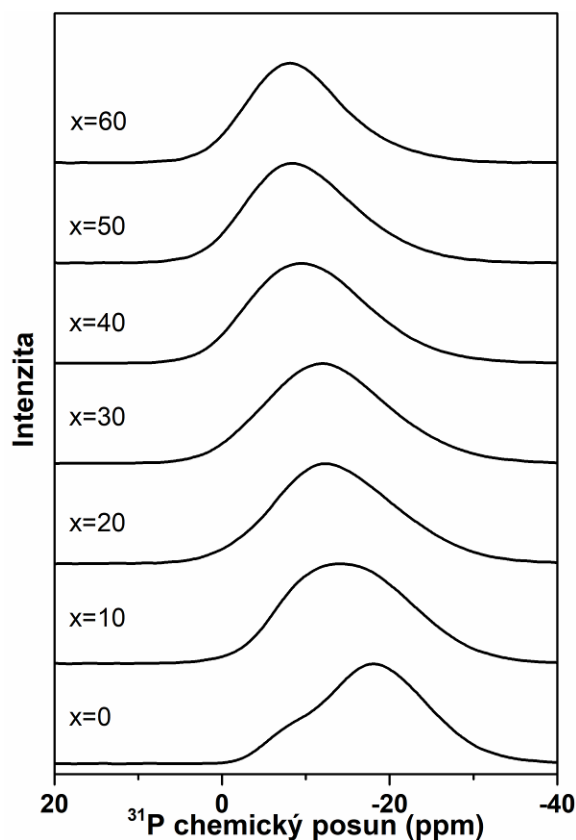
Obr. 61. Křivky průběhu žárové mikroskopie borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$. Záznam obsahuje změny průmětu plochy vzorku — a výšky vzorku - - - - v závislosti na teplotě.



Obr. 62. Křivky průběhu žárové mikroskopie borofosfátových skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$. Záznam obsahuje změny průmětu plochy vzorku — a výšky vzorku - - - - v závislosti na teplotě.

4.2.4. Studium struktury skel spektroskopickými metodami

4.2.4.1. MAS NMR spektra jader ^{31}P

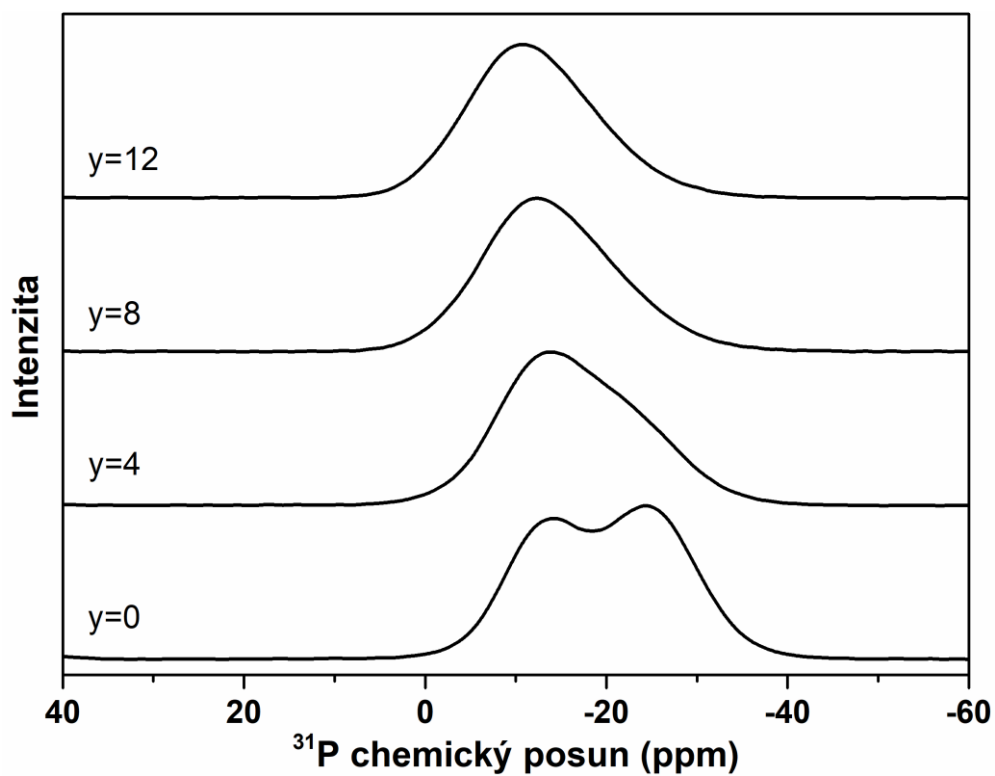


Obr. 63. MAS NMR spektra jader ^{31}P borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$.

Spektra nukleární magnetické rezonance jader ^{31}P kompozičních řad $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ jsou uvedena na obr. 63 a 64. Stejně jako u předchozí řady skel s oxidem molybdenovým vykazuje NMR spektrum výchozího skla první kompoziční řady $50\text{BaO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (obr. 63) dva výrazné signály, přičemž první z nich s hodnotou chemického posuvu $\delta = -18$ ppm lze přiřadit metafosfátovým strukturním celkům typu Q^2 a druhý s hodnotou chemického posuvu $\delta = -8$ ppm pyrofosfátovým strukturním celkům typu Q^1 . Pozorované změny v NMR spektrech této řady lze připsat zkracování metafosfátových řetězců při vestavování wolframátových celků do strukturní sítě borofosfátového skla.

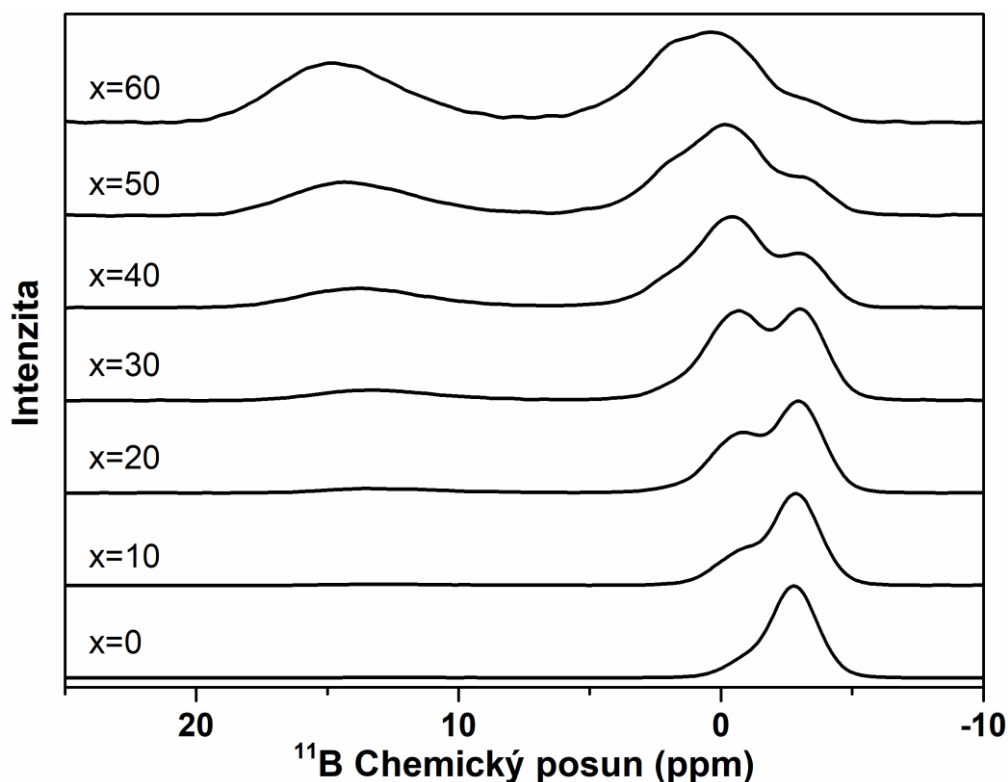
Na obr. 64 jsou pak uvedena MAS NMR spektra jader ^{31}P druhé kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ při konstantním obsahu 20 mol.% WO_3 . NMR spektrum výchozího skla bez oxidu boritého $40\text{BaO}-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ se skládá ze dvou rezonančních pásů s maximy při -24 ppm a -14 ppm. První z nich lze připsat fosfátovým celkům typu Q^2

a druhý fosfátovým celkům typu Q¹. Se zvyšujícím se poměrem B₂O₃ /P₂O₅ ve sklech klesá intenzita rezonance -24 ppm a druhá rezonance se posouvá z hodnoty -14 ppm při y = 0 až na -11 ppm při y = 12. Pozorované změny v NMR spektrech jader fosforu ³¹P lze připsat vestavování borátových strukturálních celků do fosfátové skelné sítě.



Obr. 64. MAS NMR spektra jader ³¹P borofosfátových skel kompoziční řady 40BaO-yB₂O₃-(40-y)P₂O₅-20WO₃.

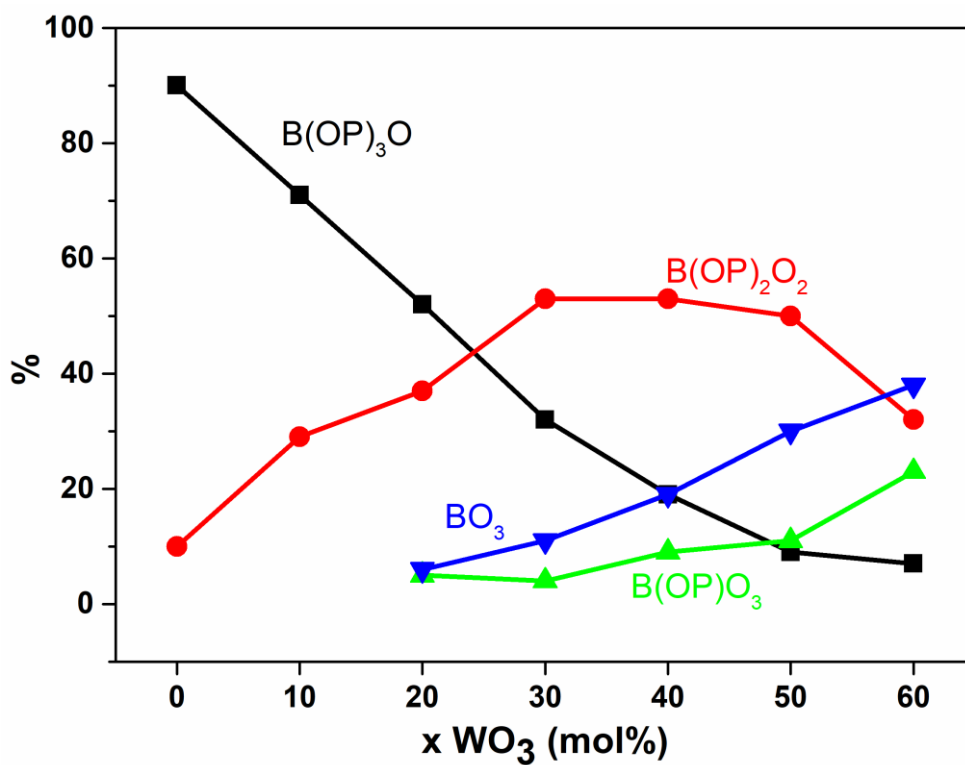
4.2.4.2. MAS NMR spektra jader ^{11}B



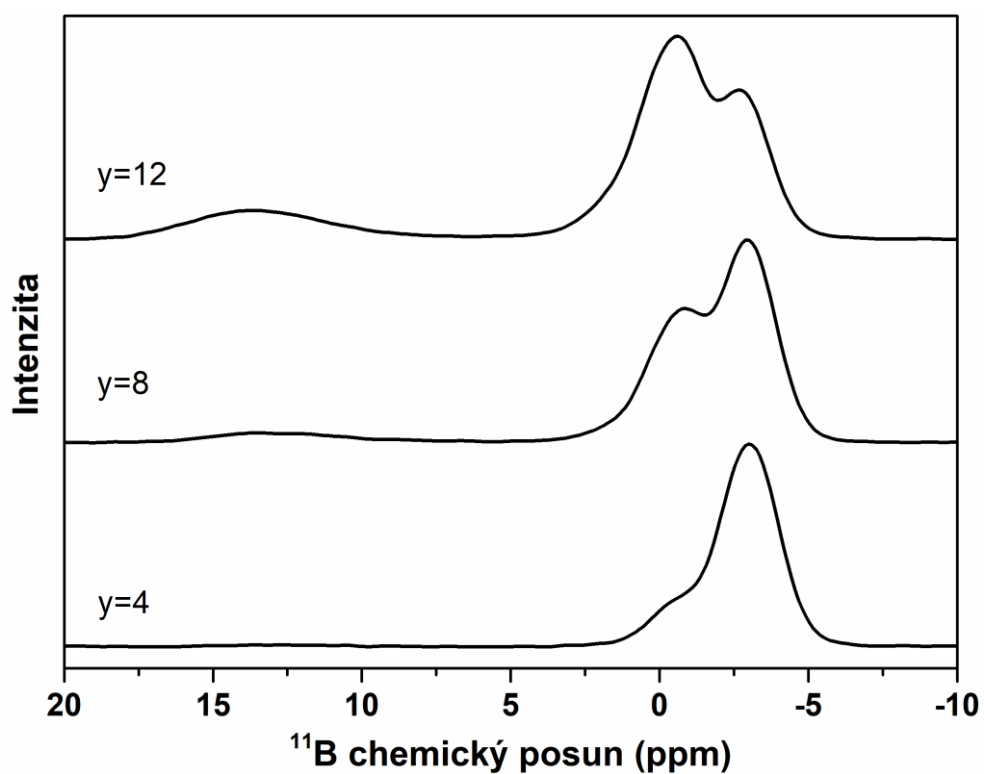
Obr. 65. MAS NMR spektra jader ^{11}B borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$.

Tabulka 13: Hodnoty chemického posuvu (δ) a procentuální zastoupení jednotlivých borátových strukturních celků ve studovaných sklech kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$.

Řada	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	B(OP) ₃ O		B(OP) ₂ O ₂		B(OP)O ₃		BO ₃	
	[mol. %]				$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%
					$\pm 0,2$	± 2	$\pm 0,2$	± 2	$\pm 0,2$	± 2	$\pm 0,2$	± 2
A	50	10	40	0	-2,8	90	-0,6	10	-	-	-	-
	45	9	36	10	-2,9	71	-0,8	29	-	-	-	-
	40	8	32	20	-3,0	52	-0,7	37	0,9	5	13,0	6
	35	7	28	30	-3,2	32	-0,6	53	2,0	4	13,3	11
	30	6	24	40	-3,2	19	-0,4	53	2,1	9	13,8	19
	25	5	20	50	-3,2	9	-0,2	50	2,2	11	14,3	30
	20	4	16	60	-2,9	7	-0,2	32	2,1	23	14,9	38



Obr. 66. Závislost relativního zastoupení borátových strukturních celků ve sklech $(100-x)[0,5BaO-0,1B_2O_3-0,4P_2O_5]-xWO_3$.



Obr. 67. MAS NMR spektra jader ¹¹B borofosfátových skel kompoziční řady $40BaO-yB_2O_3-(40-y)P_2O_5-20WO_3$.

Tabulka 14: Hodnoty chemického posuvu (δ) a procentuální zastoupení jednotlivých borátových strukturních celků ve studovaných sklech kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$.

Řada	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	B(OP) ₃ O		B(OP) ₂ O ₂		B(OP)O ₃		BO ₃	
	[mol. %]				$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%
					$\pm 0,2$	± 2	$\pm 0,2$	± 2	$\pm 0,2$	± 2	$\pm 0,2$	± 2
B	40	4	36	20	-3,0	84	-0,5	16	-	-	-	-
	40	8	32	20	-3,0	52	-0,7	37	0,9	5	13,0	6
	40	12	28	20	-2,9	32	-0,6	46	1,4	9	13,6	13

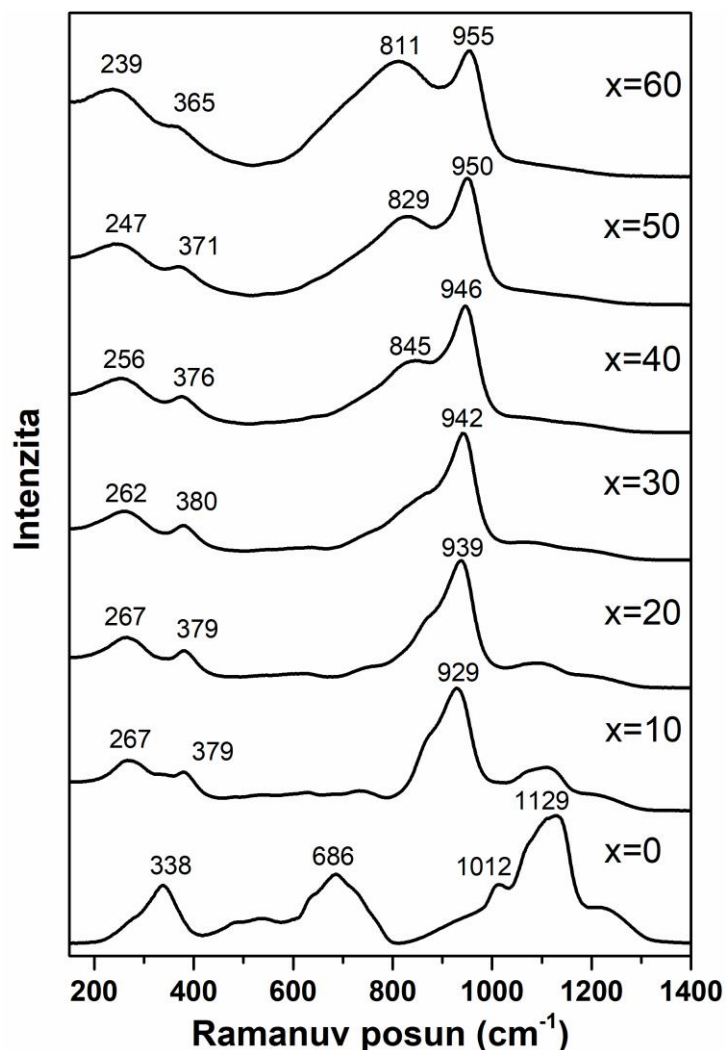
Koordinace atomů boru v těchto sklech (obr. 65) byla studována pomocí MAS NMR spekter jader ¹¹B. Spektrum výchozího skla vykazuje jeden dominantní signál s chemickým posuvem $\delta = -2,8$ ppm, který je připisován rezonanci tetraedrických strukturních celků B(OP)₃O [35] a další malý signál s posuvem $\delta = -0,6$ ppm, který je přiřazován vazbám B-O-B. S růstem obsahu WO₃ ve sklech této řady roste intenzita signálu -0,6 ppm na úkor signálu -2,8 ppm. U skel s obsahem 20-60 mol.% WO₃ je ve spektrech patrný signál trigonálních celků BO₃ s chemickým posuvem +13,0 až +14,9 ppm. Signál s hodnotou posuvu -0,8 až -0,2 ppm je přiřazen tetraedrickým strukturním celkům BO₄ se dvěma vazbami B-O-P [35], tedy celkům B(OP)₂O₂ v nichž kromě vazeb B-O-P jsou atomy boru vázány též vazbami B-O-W a vazbami B-O-B. Rozklad spekter ukázal též i na přítomnost malého množství strukturních celků B(OP)O₃, které obsahují jen jednu vazbu O-P. Závislost relativního počtu borátových strukturních celků na obsahu WO₃ ve sklech je uvedena na obrázku 66, který ukazuje, že relativní zastoupení celků B(OP)₃O postupně klesá s růstem obsahu WO₃ ve sklech, zatímco zastoupení celků B(OP)₂O₂ postupně vzrůstá a dosahuje maxima u skla s obsahem 30 mol.% WO₃. Stejně jako u skel modifikovaných MoO₃ lze předpokládat, že tetraedrické celky BO₄ v těchto sklech s $x > 0$ obsahují nejen B^{IV}-O-P vazby, ale také B^{IV}-O-Mo můstky a případně vazby B^{IV}-O-B^{IV} a B^{IV}-O-B^{III}. Předpokládáme, že s rostoucím obsahem WO₃ a klesajícím obsahem boru se bude podíl vazeb B-O-W ve struktuře skel zvyšovat.

MAS NMR spektra jader ¹¹B skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ byla měřena pouze u tří skel s $y = 4, 8$ a 12 . Tato tři spektra jsou uvedena na obr. 67 a ukazují trend změn ve spektrech s rostoucím poměrem B₂O₃/P₂O₅. I v tomto případě sklo s nejnižším obsahem B₂O₃ v NMR spektru obsahuje dvě rezonance celků BO₄. První z nich s hodnotou chemického posuvu -3,0 ppm je dominantní rezonancí a druhá s hodnotou chemického

posuvu -0,5 ppm je rezonancí slabší. Rezonance celků BO_3 v oblasti +13 ppm není na tomto spektru patrná. S růstem obsahu B_2O_3 ovšem intenzita rezonance při -(0,5-0,7) ppm vzrůstá a činí u skla s 12 mol.% B_2O_3 46 % borátových celků a je přitom doprovázena signálem +13,6 ppm příslušejícím BO_3 celkům, které tvoří v tomto skle 13 % všech borátových celků. Rozkladem těchto spekter byly získány hodnoty zastoupení jednotlivých borátových strukturních celků ve strukturní síti borofosfátových skel, které jsou uvedeny v tabulce 14. Je třeba poznamenat, že na rezonanci -0,6 ppm se podílejí pravděpodobně jak celky s vazbami B-O-B, tak celky s vazbami B-O-W, vzhledem k tomu, že s poklesem obsahu P_2O_5 v této řadě skel bude docházet při konstantním obsahu WO_3 k náhradě můstků P-O-W můstky B-O-W.

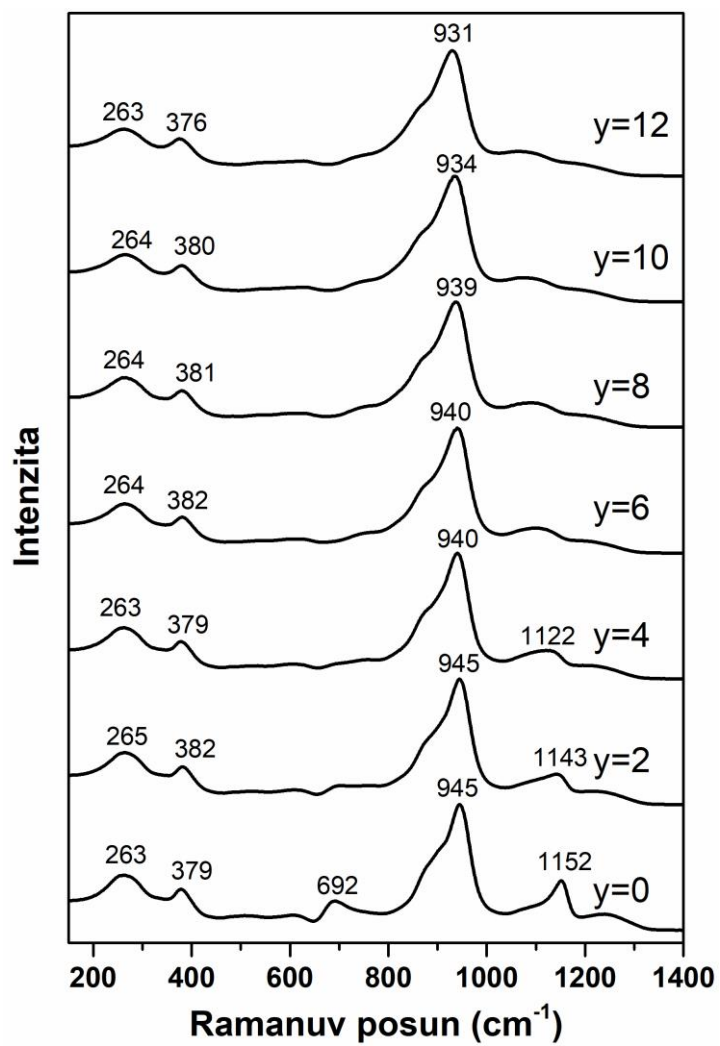
4.2.4.3. Ramanova spektroskopie

Postupem popsaným v experimentální části (kap. 3.2.7.) byla získána Ramanova spektra kompozičních řad $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$, která jsou ukázána na obr. 68 a 69. Spektrum výchozího skla $50\text{BaO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ z kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (obr. 68) bylo popsáno již v kapitole 4.1.4.3. Intenzita pásu 1129 cm^{-1} výrazně klesá též s růstem obsahu WO_3 ve studovaných borofosfátových sklech z důvodu efektivnějšího Ramanova rozptylu na wolframátových celcích než na fosfátových celcích a proto s růstem obsahu WO_3 ve studovaných sklech dochází v rozmezí koncentrací 0-20 mol.% WO_3 k vymizení vibračních pásů fosfátových strukturních celků. Dominantní pás vibrací vazeb W-O $929-955\text{ cm}^{-1}$ se s růstem obsahu WO_3 ve sklech posouvá k vyšším hodnotám vlnočtů z 929 cm^{-1} u skla s 10 mol.% WO_3 až na 955 cm^{-1} u skla s 60 mol.% WO_3 . Při růstu obsahu WO_3 ve sklech se objevují další výrazné pásy a to $811-845\text{ cm}^{-1}$ a pás $365-380\text{ cm}^{-1}$. První z nich je připisován vibracím vazeb W-O-W vzniklých propojením oktaedrů WO_6 můstkovými atomy kyslíku, a druhý z nich pak vibracím vazeb P-O-W [26]. Pokles intenzity pásu $365-376$ ve spektrech skel se 40-60 mol.% zřejmě souvisí s růstem intenzity pásu $811-845\text{ cm}^{-1}$, tedy s poklesem počtu vazeb P-O-W a nárůstem počtu vazeb W-O-W. Pás $239-267\text{ cm}^{-1}$ lze pak připisat deformačním vibracím fosfátových a wolframátových strukturních celků.



Obr. 68. Ramanova spektra vzorků borofosfátových skel kompoziční řady $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$.

Ramanova spektra druhé kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ jsou ukázána na obr. 69. V této řadě je P_2O_5 nahrazován B_2O_3 při konstantním obsahu 20 mol.% WO_3 . Těmto spektrům vévodí intenzivní vibrační pás $931-945\text{ cm}^{-1}$, jehož maximum se s růstem obsahu B_2O_3 posouvá ke kratším hodnotám vlnočtu. S růstem obsahu B_2O_3 je možné pozorovat i změny struktury Ramanových spekter v oblasti $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, kde se nachází slabý pás valenčních vibrací nemůstkových atomů kyslíku na fosfátových tetraedrech, jenž s poklesem obsahu P_2O_5 slábne a posouvá se k nižším hodnotám vlnočtů. Tento posuv odpovídá vestavování borátových celků do fosfátových řetězců. Rovněž pak mizí slabý pás vibrací můstkových atomů kyslíku ve vazbách P-O-P při 692 cm^{-1} . V oblasti nižších hodnot vlnočtů pak jen k malým změnám dochází u pásu $376-382\text{ cm}^{-1}$ (vibrace vazeb P-O-W [26]) a pásu $263-265\text{ cm}^{-1}$ (deformační vibrace fosfátových celků).



Obr. 69. Ramanova spektra vzorků borofosfátových skel kompoziční řady $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$.

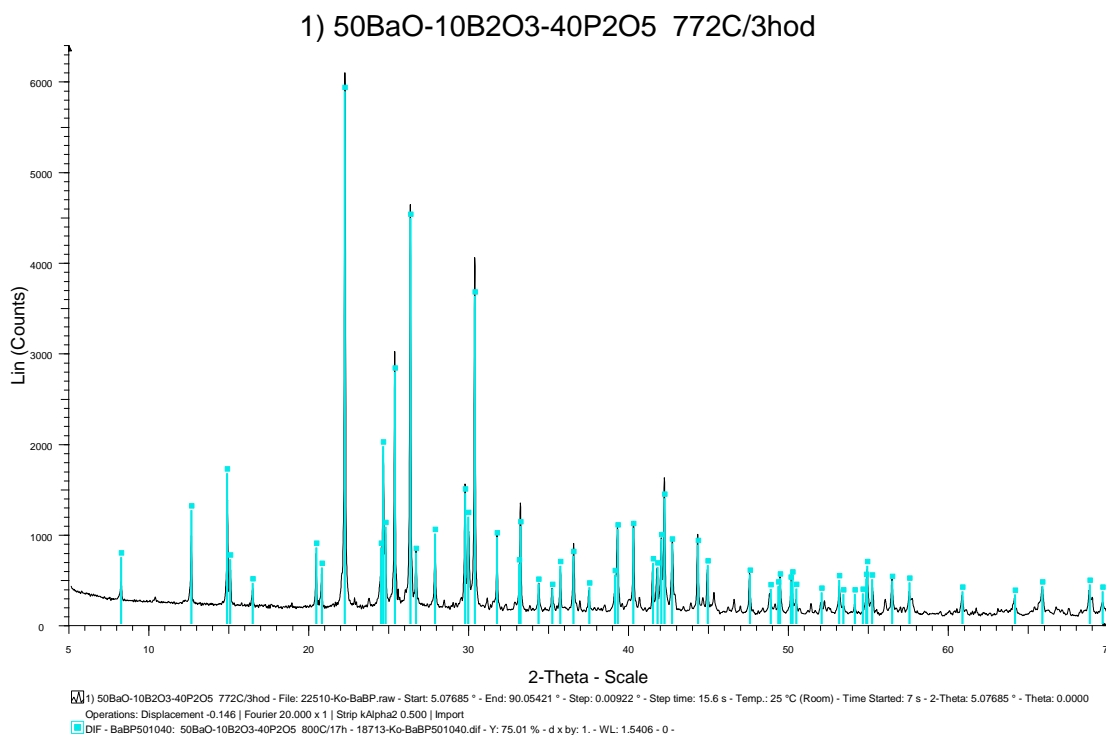
4.3. Krystalizace borofosfátových skel

Vzorky připravených skel byly pomlety na prášek a získané práškové vzorky byly pak temperovány 2 hodiny při teplotách, které byly určeny ze získaných termoanalytických křivek. Temperace byla prováděna při teplotách odpovídajících krystalizačnímu píku. Následně byla provedena rentgenová difrakční analýza zakrystalovaných vzorků a vzniklé krystalické produkty pak byly identifikovány za použití databáze PDF-4. Příklady získaných difraktogramů jsou uvedeny na obr. 70-73. Přehled získaných krystalizačních produktů je uveden v tabulce 15. Krystalizace byla prováděna vždy u čtyř vzorků z řad $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C).

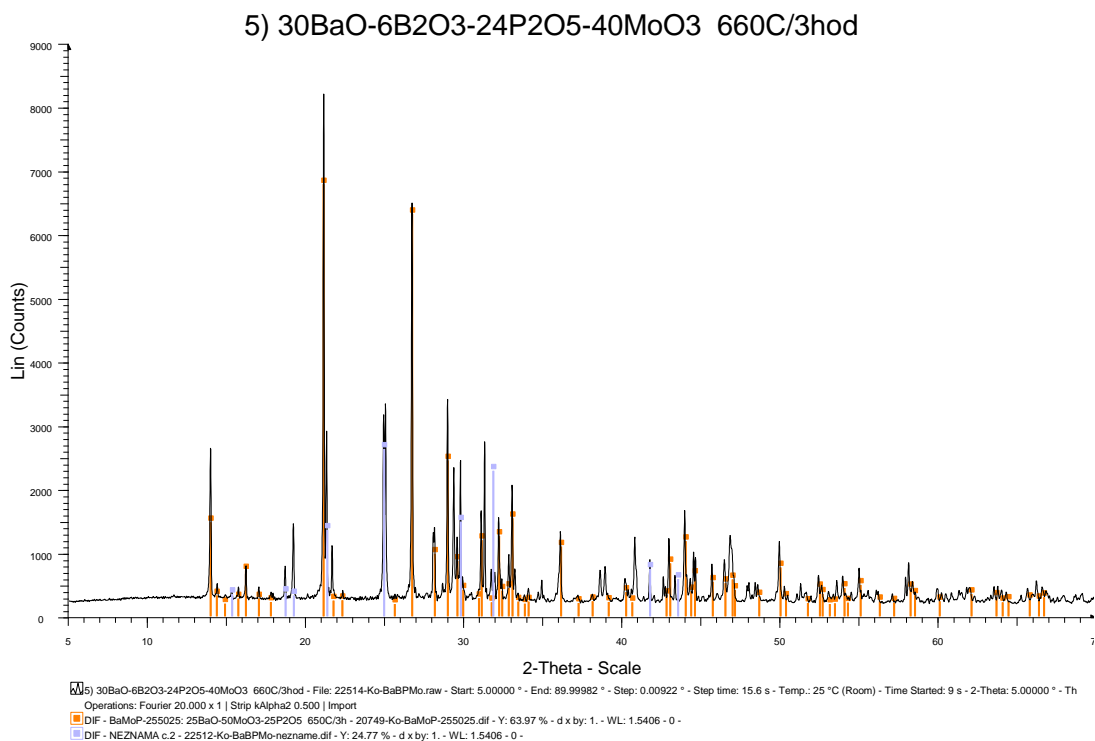
Tabulka 15: Produkty krystalizace vzorků skel kompozičních řad $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C).

Řada	Označení vzorků	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃ (A) WO ₃ (C)	T _{krystalizace}	Produkty krystalizace
		mol. %					
A	A1	50	10	40	0	772	Ba ₅ B ₂ P ₈ O ₂₈ [17]
	A3	40	8	32	20	750	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ [36] neznámá sloučenina
	A5	30	6	24	40	660	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ [36] neznámá sloučenina
	A7	20	4	16	60	580	Ba(MoO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ [36] neznámá sloučenina
C	C1	50	10	40	0	772	Ba ₅ B ₂ P ₈ O ₂₈ [17]
	C3	40	8	32	20	680	převážně skelné
	C5	30	6	24	40	700	nekrystalické
	C7	20	4	16	60	700	WO ₃ [37] W ₁₂ PO _{38.5} [37]

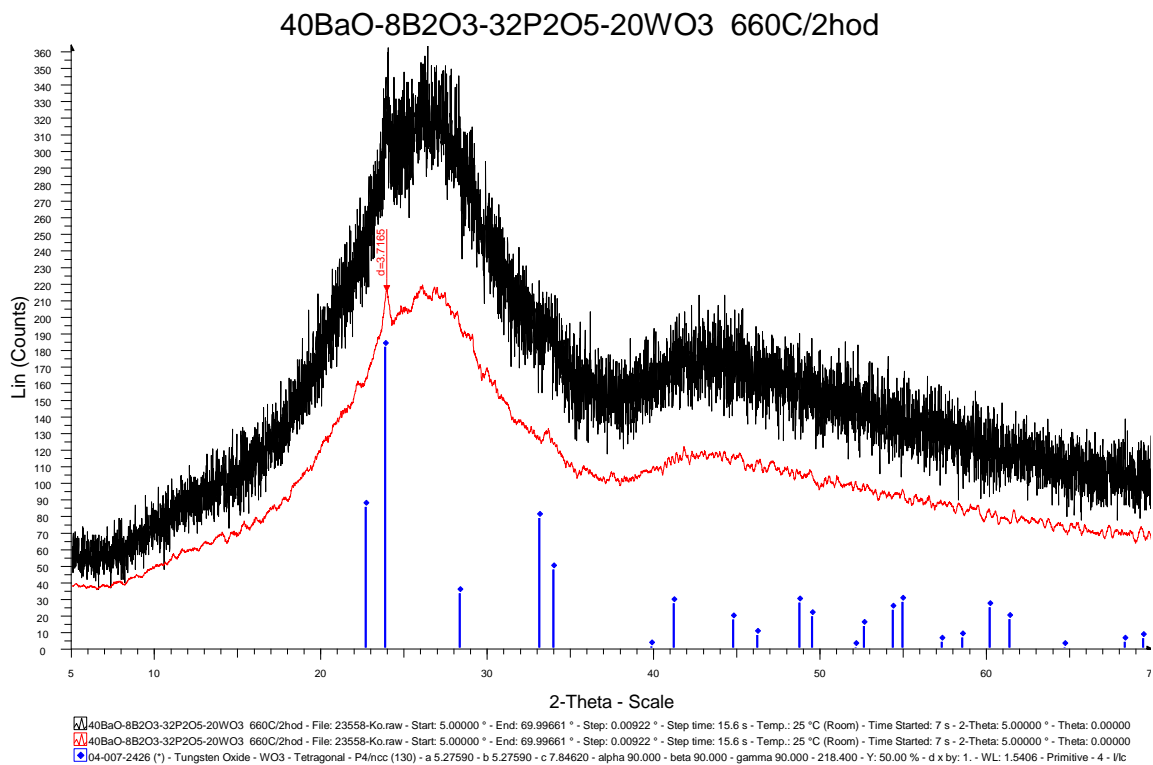
Jak ukazuje tabulka 15, u výchozího vzorku řady A $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ bez oxidu molybdenového byla RTG analýzou identifikována přítomnost jedné sloučeniny o složení Ba₅B₂P₈O₂₈, která byla nalezena při studiu krystalizace skel ternárního systému BaO-B₂O₃-P₂O₅ [17]. U dalších vzorků této řady pak byla zjištěna přítomnost krystalické sloučeniny Ba(MoO₂)₂(PO₄)₂, jejíž tvorba byla nedávno nalezena při studiu termických vlastností a krystalizace skel systému Ba(PO₃)₂-MoO₃ [36]. Spolu s touto sloučeninou byly ve vzorcích zakrystalovaných nalezeny ještě i další difrakční čáry zatím neznámé a neidentifikované sloučeniny.



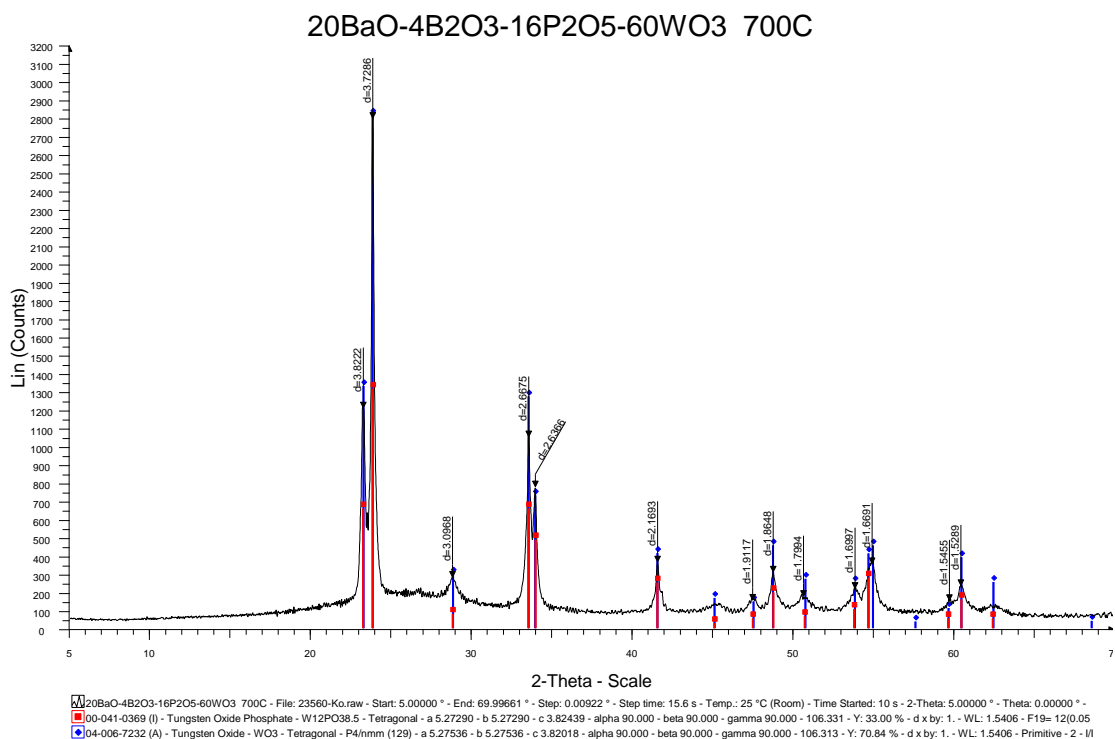
Obr. 70. Dikfraktogram vzorku 50BaO-10B₂O₃-40P₂O₅.



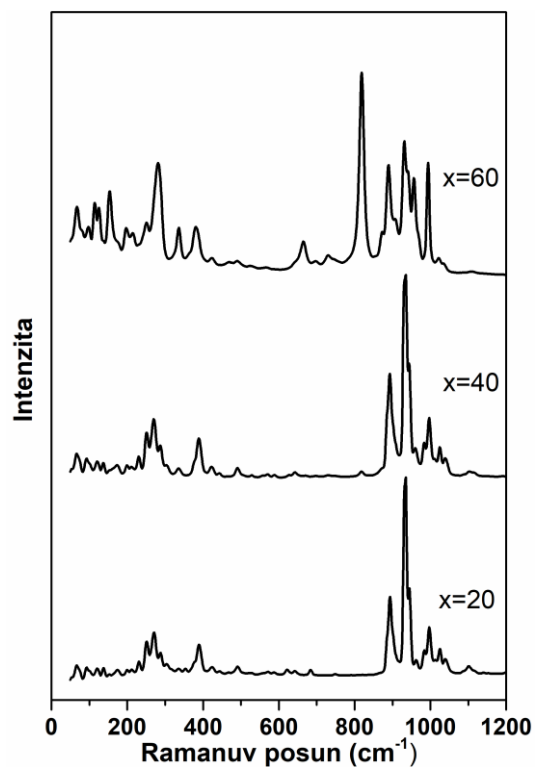
Obr. 71. Dikfraktogram vzorku 30BaO-6B₂O₃-24P₂O₅-40MoO₃.



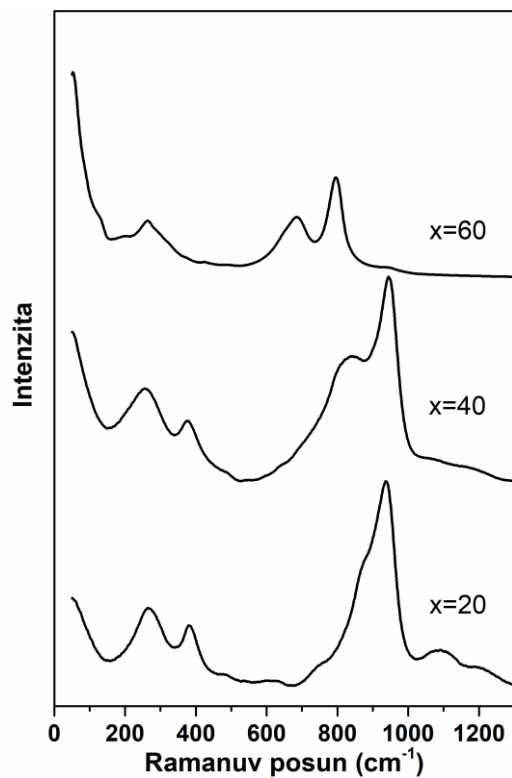
Obr. 72. Dikfraktogram vzorku 40BaO-8B₂O₃-32P₂O₅-20WO₃.



Obr. 73. Dikfraktogram vzorku 20BaO-4B₂O₃-16P₂O₅-60WO₃.



Obr. 74. Ramanovo spektrum zakrystalovaných vzorků řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$.



Obr. 75. Ramanovo spektrum zakrystalovaných vzorků řady $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$.

Krystalizace skel řady C $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ nebyla u dvou vzorků této řady úspěšná, tato skla mají zřejmě větší termickou stabilitu a při zvolených teplotách a zvoleném čase krystalizace neproběhla. U vzorku s 60 mol.% WO_3 byly v krystalických produktech identifikovány dvě sloučeniny, a to tetragonální oxid wolframový a sloučenina $\text{W}_{12}\text{PO}_{38.5}$ [37].

U vzorků byla po jejich termickém zpracování získána rovněž Ramanova spektra, která jsou uvedena na obr. 74 a 75. Tato spektra jsou v dobrém souhlasu s výsledky RTG analýzy. U vzorků z první řady A $(100-x)[0.5\text{BaO}-0.1\text{B}_2\text{O}_3-0.4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (obr. 74) jsou ve spektrech patrné vibrační pásy sloučeniny $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ v soulase s prací [17] a vedle toho jsou na spektru vzorku s $x = 60$ mol.% MoO_3 přítomné i vibrační pásy MoO_3 . Obr. 75 ukazuje na skelný charakter temperovaných vzorků řady C s $x = 20$ a 40. Třetí vzorek s $x = 60$ pak vykazuje v Ramanových spektrech vibrační pásy sloučeniny WO_3 [38].

5. ZÁVĚR

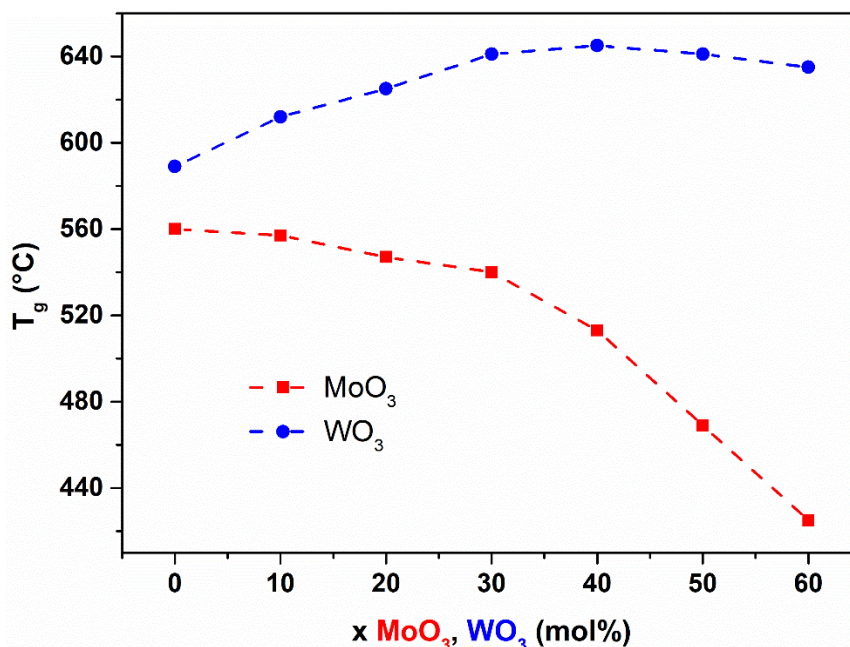
V předložené práci byla pozornost věnována přípravě a studiu nových borofosfátových skel barnatých modifikovaných přísavky oxidu molybdenového a wolframového. Skla byla nejprve studována v kompozičních řadách $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A) a $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C). V obou systémech se podařilo získat homogenní skelné vzorky s obsahem 0-60 mol. % MoO_3 i WO_3 . Dále byla pak ještě připravena skla v kompozičních řadách $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ (řada B) s obsahem $y = 0-12$ mol.% B_2O_3 a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (řada D) které umožnily studovat rovněž vliv poměru $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ při konstantním obsahu 20 mol% MoO_3 (WO_3) na vlastnosti a strukturu skel. Připravená skla s vyšším obsahem obou oxidů byla zabarvena dohněda u molybdenových skel a modře u skel wolframových v důsledku částečné redukci modifikujícího oxidu na nízemocné stavy (Mo^{5+} nebo W^{5+}).

Hodnota měrné hmotnosti skel řady A u skel s obsahem 0-40 mol.% MoO_3 takřka lineárně vzrůstá, zatímco u skel s obsahem 40-60 mol.% MoO_3 se téměř nemění. Molární objem u skel této řady vykazuje zrcadlové chování vůči měrné hmotnosti s minimem hodnot při 40-50 mol.% MoO_3 . Naproti tomu u wolframových skel řady C měrná hmotnost v celém rozsahu 0-60 mol.% WO_3 lineárně vzrůstá, zatímco molární objem téměř lineárně klesá. U skel řad B a D žádná anomálie na závislostech měrné hmotnosti a molárního objemu není patrná, měrné hmotnosti s růstem obsahu B_2O_3 mírně vzrůstají a molární objemy klesají vzhledem k záměně sedmi atomů P_2O_5 pěti atomy B_2O_3 .

V diplomové práci bylo provedeno rovněž několik měření rychlosti rozpouštění skel. Naměřené hmotnostní úbytky, po interakci vzorků s destilovanou vodou po 4-24 hodin při pokojové teplotě, byly téměř neměřitelné (řádově desetiny miligramu) a se složením skel se příliš neměnily. Studovaná skla tedy vykazují vysokou chemickou odolnost.

Termické chování skel bylo studováno metodou diferenční termické analýzy. Ze získaných termoanalytických křivek bylo vyhodnocení teplot skelné transformace obtížné vzhledem k tomu, že změny tepelné kapacity skel v oblasti skelné transformace nebyly příliš výrazné. K orientačnímu určení polohy T_g proto často sloužily křivky ze žárové mikroskopie. Porovnání termického chování obou skelných systémů ukázalo na rozdílné chování teploty skelné transformace u borofosfátových skel barnatých modifikovaných oxidy MoO_3 a WO_3 . U skel první řady A $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ modifikovaných MoO_3 teplota skelné transformace s růstem obsahu oxidu molybdenového

postupně klesá, nejprve mírně a pak od 30 mol.% MoO₃ prudčeji. U obdobných skel modifikovaných oxidem wolframovým (řada C) hodnota T_g mírně vzrůstá s růstem obsahu WO₃ a dosahuje svého maxima při 40 mol.% WO₃ a pak mírně klesá (viz obrázek níže).



U skel druhé řady 40BaO-yB₂O₃-(40-y)P₂O₅-MoO₃ (řada B) a 40BaO-yB₂O₃-(40-y)P₂O₅-WO₃ (řada D) s růstem obsahu B₂O₃ ve sklech rostou hodnoty T_g v obou řadách, ale výraznější vzrůst vykazují skla s WO₃ (504-615°C) než skla s MoO₃ (487-557°C).

Studium struktury skel s použitím metody MAS NMR u jader ³¹P ukázalo na přítomnost dvou typů strukturních celků a to metafosfátových celků Q² a difosfátových celků typu Q¹, ve výchozím borofosfátovém skle barnatém. S růstem obsahu MoO₃ (WO₃) ve sklech řady A a C se maximum rezonance u skel s 0-40 mol.% MoO₃ (WO₃) pohybuje k méně záporným hodnotám chemického posuvu, což ukazuje na depolymerizaci strukturní sítě. Jeho poloha pak u skel s obsahem 40-60 mol.% modifikujícího oxidu zůstává takřka stejná, což lze vyložit tak, že další přídavky oxidů už propojení borofosfátové strukturní sítě příliš nemění. U skel řad B a D s růstem poměru B₂O₃/P₂O₅ dochází k posuvu maxima rezonance do oblasti kladných hodnot chemického posuvu, což ukazuje na depolymerizaci vazeb P-O-P vestavováním borátových celků do strukturní sítě skel.

MAS NMR spektroskopie jader ¹¹B měřená při vysokém rozlišení v magnetickém poli s intenzitou 18,8 T přinesla informace o uspořádání středního dosahu kolem atomů boru. Tato spektroskopie jednak dokáže odlišit a kvantifikovat počet atomů boru s tetraedrickou koordinací BO₄ a s trojúhelníkovou koordinací BO₃. Navíc pak též rozliší různé koordinace v BO₄ celcích, které se liší počtem skupin O-P vázaných na atomy boru. U skel řad A a C

byly rozkladem těchto spekter získány kompoziční závislosti relativního počtu jednotlivých borátových celků v závislosti na obsahu MoO_3 (WO_3). Obě získané závislosti jsou velmi podobné, takže podle výsledků získaných z NMR spekter má vestavování molybdatových i borátových celků do strukturní sítě obou typů skel obdobný průběh. V oblasti charakteristické pro strukturní celky BO_4 se nejprve objevují dva signály připisované strukturním celkům $\text{B(OP)}_3\text{O}$ a $\text{B(OP)}_2\text{O}_2$, tedy celkům se třemi vazbami B-OP a dvěma vazbami B-OP. Počet prvních celků monotónně klesá s růstem obsahu MoO_3 (WO_3) a druhý pak má maximum u skel s 40 mol.% MoO_3 a u skel s WO_3 při 30 mol.% Trigonální celky se začnou vytvářet u skel s 20 mol.% MoO_3 (WO_3). Počet trigonálních celků BO_3 dosahuje pak u skel s nejvyšším obsahem modifikujícího oxidu až téměř 40 %.

Ramanova spektra skel řad A $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ a C $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ ukázala, že rozptyl Ramanova záření na molybdatových i wolframátových strukturních celcích je mnohem efektivnější než na fosfátových tetraedrech. Proto postupně s růstem obsahu MoO_3 (WO_3) ve sklech těchto řad dochází prakticky od 20 mol.% MoO_3 (WO_3) k vymizení vibračních pásů charakteristických pro fosfátové strukturní celky. Při nízkých obsazích MoO_3 (WO_3) dominuje spektrum vibrační pás 932 cm^{-1} (skla s MoO_3) nebo 929 cm^{-1} (skla s WO_3) připisovaný vibračním vazeb Mo-O , resp. W-O v izolovaných oktaedrech MO_6 . U skel s vysokým obsahem MoO_3 (WO_3) se pak vyskytuje ve spektrech ještě široký pás 858 cm^{-1} (skla s MoO_3) nebo 811 cm^{-1} (skla s WO_3) připisovaný vibračním vazeb M-O-M propojujícím navzájem vrcholy oktaedrů MO_6 .

Krystalizace připravených skel byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie. Rentgenová difrakční analýza zakrystalovaných práškových vzorků skel ukázala u vzorků řady A $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ na přítomnost krystalických sloučenin složení $\text{Ba}_5\text{B}_2\text{P}_8\text{O}_{28}$ a $\text{Ba}(\text{MoO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$. Kromě těchto dvou známých sloučenin ve vzorcích je ještě další neidentifikovaná krystalická fáze.

Krystalizace skel řady C $(100-x)[0,5\text{PbO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ nebyla u některých vzorků této řady úspěšná. U vzorku se 60 mol.% WO_3 byly identifikovány dvě sloučeniny, a to tetragonální oxid wolframový a sloučenina $\text{W}_{12}\text{PO}_{38,5}$. Ramanova spektra zakrystalovaných vzorků skel potvrdila výsledky rentgenové difrakční analýzy. V těchto spektrech jsou patrné zejména charakteristické vibrační pásy dominantních sloučenin ve směsi krystalických produktů.

6. LITERATURA

1. J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology, 2nd edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005).
2. V. M. Goldschmidt, *Mat. Natur.* **1** (1926) 7.
3. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841-3851.
4. A. Smekal, *J. Soc. Glass Technol.* **128** (1951) 411T.
5. J. E. Stanworth, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 61.
6. K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **30** (1947) 277.
7. H. Rawson, *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press, London 1967.
8. D. Ležal, P. Macko, *Nekryštalické polovodiče*, Alfa, Bratislava (1988).
9. L. Koudelka, P. Mošner, I. Rösslerová, *Sklář a keramik* **63** (2013) 155-160.
10. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Vol. 1 and 2, Interscience, New York, (1951).
11. A. E. R. Westman, *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. J. D. Mackenzie, Butterworths, London (1960).
12. S. W. Martin, *Eur. J. Solid State Chem.* **28** (1991) 163-205.
13. R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 263-264 (1997) 1-28.
14. G. Sedmale, J. Vaivads, U. Sedmalis, V. O. Kabanov, O. V. Yanush, *J. Non-Cryst. Solids* **129** (1991) 284-291.
15. V. O. Kabanov, G. Sedmale, O. V. Yanush, *Fiz. Khim. Stekla* **18** (1992) 44-51.
16. L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, Z. Černošek, L. Montagne, B. Revel, *J. Mol. Struct.* **1119** (2016) 212-219.
17. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Beneš, *J. Therm. Anal. Calorim.* **124** (2016) 1161-1168.
18. L. Koudelka, P. Mošner, *Matter. Lett.* **42** (2000) 194-199.
19. L. Koudelka, P. Mošner, M. Zeyer, C. Jäger, *Phys. Chem. Glasses* **43C** (2002) 102-107.
20. L. Koudelka, P. Mošner, J. Jiráček, M. Zeyer, C. Jäger, *Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **47** (2006) 471-475.

21. J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, Z. Černošek, *Adv. Mat. Res.* **39-40** (2008) 97-100.
22. J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, I. Gregora, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 970-975.
23. L. Koudelka, I. Rösslerová, Z. Černošek, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, G. Tricot, *Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol.* **53** (2012) 245-253.
24. I. Rösslerová, L. Koudelka, J. Holubová, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol.* **56** (2015) 1-7.
25. G. Tricot, K. Ben Tayeb, L. Koudelka, P. Mošner, H. Vezin, *J. Phys. Chem.C* **120** (2016) 9443-9452.
26. J. Šubčík, L. Koudelka, P. Mošner, I. Gregora, L. Montagne, P. Delevoye, *Phys. Chem. Glasses, Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **50** (2009) 243-248.
27. L. Koudelka, I. Rösslerová, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, *J. Alloys Compd.* **658** (2016) 377-384.
28. W. J. Moore, *Fyzikální chemie*, SNTL, Praha 1981.
29. H. Eckert, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **24** (1992) 59.
30. C. M. Chu, J. J. Wu, S. W. Yung, T. S. Chin, T. Zhang, F. B. Wu, *J. Non-Cryst. Solids*, **357** (2011) 939-945.
31. P. Mustarelli, *Phosphorus Res. Bull.* **10** (1999) 25-36.
32. Kolektiv autorů Katedry obecné a anorganické chemie, *Metody charakterizace materiálů*, Univerzita Pardubice, Pardubice (2012).
33. T. K. Khalil, A. R. Boccaccini, *Mater. Lett.* **56** (2002) 317-321.
34. D. R. Lide, (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton 2001, p. 9-55.
35. S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, W. Eckert, *Solid State Nucl. Magn. Resonance*, **27** (2005) 65-76.
36. P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Beneš, Z. Černošek, *J. Therm. Anal. Calorim.* **131** (2018) 2303-2310.
37. Joint Committee on powder diffraction standards, Swarthmore, PA, USA. *International Centre of Diffraction Data*.
38. M. Boulova, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **167** (2002) 425-434.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Borofosfátová skla barnatá modifikovaná oxidem molybdenovým a wolframovým
Autor práce	Filip Zikmunda
Obor	Materiálové inženýrství
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.
	<p>V diplomové práci byla připravena nová borofosfátová skla barnatá modifikovaná přísady oxidu molybdenového a wolframového. Skla byla studována v kompozičních řadách $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{MoO}_3$ (řada A), $(100-x)[0,5\text{BaO}-0,1\text{B}_2\text{O}_3-0,4\text{P}_2\text{O}_5]-x\text{WO}_3$ (řada C) a dále $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ (řada B) a $40\text{BaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(40-y)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{WO}_3$ (řada D). Byly stanoveny základní charakteristické vlastnosti připravených skel, jako jsou měrná hmotnost, molární objem a teplota skelné transformace. Struktura skel byla studována pomocí MAS NMR jader ^{31}P a ^{11}B. Podle těchto studií při vestavování molybdátových i wolframátových celků do strukturní sítě skel v řadách A a C dochází ke zkracování fosfátových řetězců a náhradě vazeb P-O-P vazbami P-O-Mo, resp. P-O-W. Zakrystalované práškové vzorky skel byly pak studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie. Rentgenová difrakční analýza těchto vzorků vedla k identifikaci vzniklých krystalických fází.</p>
Klíčová slova	<p>Borofosfátová skla – Borophosphate glasses Termická analýza – Thermal analysis NMR spektroskopie – NMR spectroscopy Rentgenová difrakční analýza – X-ray diffraction analysis Ramanova spektroskopie – Raman spectroscopy</p>