

Struktura i električna svojstva fosfatnih stakala s oksidima prijelaznih metala i alkalijskih elemenata

Knežević, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:980532>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Knežević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Andrea Knežević**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Dr. sc. Katarina Mužina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Ana Šantić, znan. savj., Institut Ruđer Bošković,
Zagreb

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
PRIMIJEJENA KEMIJA

Andrea Knežević

**STRUKTURA I ELEKTRIČNA SVOJSTVA FOSFATNIH
STAKALA S OKSIDIMA PRIJELAZNIH METALA I
ALKALIJSKIH ELEMENATA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Ana Šantić

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Ana Šantić

dr. sc. Katarina Mužina

prof. dr. sc. Jelena Macan

Zagreb, rujan 2024.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za funkcionalne materijale, Zavoda za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Ane Šantić, znanstvene savjetnice, u okviru diplomskog sveučilišnog studija, smjer Primijenjena kemija, na Fakultetu kemijskog inženjerstva tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Katarini Mužini na iskazanom povjerenju i pristupačnosti tijekom izrade ovog rada.

Izuzetna mi je čast bila učiti od znanstvenika s Instituta Ruđer Bošković. Prvenstveno želim zahvaliti komentorici dr. sc. Ani Šantić. Njezin profesionalni pristup, kao i jednostavnost tumačenja kompleksnog sadržaja, bili su mi velika motivacija za istraživanje. Hvala Vam na prenesenom znanju, a prije svega Vašoj srdačnosti. Također zahvaljujem Sari, Marti i Luki na svakoj pomoći te ugodnoj radnoj atmosferi.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su "rasli" zajedno sa mnom, a posebno Leoni.

Veliko hvala mojoj obitelji koja je uvijek bila tu i pokazivala mi razumijevanje. Vjerovali ste u mene i omogućili sve da mi olakšate ovo studentsko putovanje. Hvala vam što me učite pravim životnim vrijednostima i što ste tako skromni, a opet "veliki" ljudi.

Najveće hvala ide dragom Bogu koji me iz dana u dan jača kao osobu, koji daje smisao svemu. Hvala Ti za mir kakav nigdje drugdje ne mogu pronaći, a kojeg mi daješ i u najvećim "olujama".

SAŽETAK

U uvjetima stalno rastuće potrošnje energije važnu ulogu u ljudskom životu imaju elektrokemijski uređaji, a posebno litij- i natrij-ionske baterije. Pri tome je razumijevanje odnosa strukture i električnih svojstava materijala ključno za njihov razvoj. U tu svrhu su metodom naglog hlađenja taline pripravljena fosfatna stakla množinskog sastava $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ i $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$; $x = 0-30 \%$, te je impedancijskom spektroskopijom ispitana njihova električna provodnost. Za obje serije stakala dobiven je nemonotoni trend istosmjerne električne provodnosti s minimumom pri 20 % množinskog udjela Fe_2O_3 , nakon čega dolazi do ponovnog porasta električne provodnosti. Smanjenje ionske vodljivosti povezano je s promjenama strukturne mreže, odnosno pokretljivost iona alkalijskih oksida (Na^+ i Li^+) smanjuje se zbog njihove povećane interakcije s depolimeriziranom strukturom fosfatnog stakla i formiranja kompaktne umrežene strukturne mreže stakla. Kod svih je stakala utvrđen dominantno ionski mehanizam vodljivosti, a kod stakala s 30 % množinskog udjela Fe_2O_3 dokazana je miješano ionsko-polaronski transport zbog značajnog doprinosa polaronske vodljivosti putem prijenosa elektrona između iona željeza.

Ključne riječi: struktura, fosfatna stakla, električna provodnost, oksidi prijelaznih metala, alkalijski oksidi

NASLOV: Struktura i električna svojstva fosfatnih stakala s oksidima prijelaznih metala i alkalijskih elemenata

SUMMARY

In conditions of constantly growing energy consumption, electrochemical systems, especially lithium- and sodium-ion batteries, play an important role in human life. Therefore, understanding the relationship between the structure and electrical properties of materials is crucial for their development. For this purpose, phosphate glasses of the composition $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ and $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$; $x = 0-30$ mol% were prepared by the melt-quenching technique, and their electrical conductivity was studied by impedance spectroscopy. For both series of glasses, a non-monotonic trend of DC conductivity was obtained with a minimum at 20 mol% of Fe_2O_3 , after which the electrical conductivity increases. The decrease in ionic conductivity is associated with changes in the structural network, that is, the mobility of alkali oxide ions (Na^+ and Li^+) decreases due to their increased interaction with the depolymerized phosphate glass structure and formation of the compact crosslinked glass network structure. While the ionic conductivity mechanism is dominant in all glasses, in glasses with 30 mol% Fe_2O_3 a significant contribution of polaronic conductivity through electron transfer between iron ions has been proven.

Key words: structure, phosphate glasses, electrical conductivity, transition metal oxides, alkali oxides

TITLE: *Structure and electrical properties of phosphate glasses containing transition metal and alkali oxides*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Povijest stakla.....	2
2.2. Nastajanje stakla	3
2.2.1. Termodinamička i kinetička teorija	4
2.2.2. Strukturna teorija.....	6
2.3. Fosfatna stakla	9
2.3.1. Modifikacija fosfatnih stakala.....	10
2.3.1.1. Utjecaj alkalijskih oksida na strukturu fosfatnog stakla	11
2.3.1.2. Utjecaj oksida prijelaznih metala (WO_3 i MoO_3) na strukturu fosfatnog stakla	12
2.3.1.2.1. Oksidacijska stanja iona prijelaznih metala (volframa i željeza) u staklu.....	13
2.4. Električna vodljivost oksidnih stakala	14
2.4.1. Ionska vodljivost.....	14
2.4.2. Polaronska vodljivost	17
2.4.3. Ionsko-polaronska vodljivost	20
2.5. Metode za karakterizaciju stakla.....	22
2.5.1. Impedancijska spektroskopija	22
2.5.1.1. Spektri kompleksne električne impedancije	26
2.5.1.2. Spektri električne provodnosti.....	28
2.5.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje	29
2.5.2. Ramanova spektroskopija	30

2.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom.....	32
2.5.4. Diferencijalna termička analiza.....	33
2.5.5. Difrakcija rendgenskih zraka	33
3. EKSPERIMENTALNI DIO	34
3.1. Priprava stakla.....	34
3.2. Određivanje sastava	35
3.3. Određivanje gustoće	36
3.4. Termička analiza.....	36
3.5. Strukturna analiza.....	37
3.6. Električna mjerenja	37
3.6.1. Priprava uzoraka za električna mjerenja	37
3.6.2. Impedancijska spektroskopija	38
4. REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1. Struktura i morfologija uzoraka	39
4.2. Kemijski sastav stakala.....	44
4.3. Struktura fosfatne mreže stakala	46
4.4. Gustoća i termička svojstva stakala	50
4.5. Električna svojstva stakala.....	55
4.5.1. Spektri električne provodnosti	55
4.5.2. Istosmjerna provodnost.....	60
4.5.3. Skaliranje spektara provodnosti	65
5. ZAKLJUČAK	67
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	68

7. LITERATURA.....	70
8. PRILOG.....	77

1. UVOD

Električna vodljivost stakla predstavlja jedno od zanimljivih i vrlo perspektivnih, ali manje prepoznatljivih svojstava ovog materijala. Tradicionalno, staklo se percipira kao dobar izolator zbog svoje amorfne strukture i nedostatka slobodnih elektrona koji bi mogli omogućiti protok struje. Međutim, određene vrste stakala mogu pokazivati značajnu električnu vodljivost što omogućuje njihovu primjenu u raznim elektrokemijskim uređajima. U tom području su fosfatna stakla već duže vrijeme predmet intenzivnih istraživanja. Kemijska i fizikalna svojstva fosfatnih stakala, poput električne vodljivosti, lako se prilagođavaju dodatkom različitih metalnih oksida koji se u fosfatno staklo mogu dodati u širokom rasponu množinskog udjela. U staklima koji sadrže alkalijske okside (Li_2O , Na_2O) javlja se ionska vodljivost gdje su nositelji naboja alkalijski kationi. S druge strane, dodatkom oksida prijelaznih metala (WO_3 , Fe_2O_3) javlja se elektronska tj. polaronska vodljivost koja je posljedica gibanja polarona.^[1] Ukoliko su u staklu prisutni i alkalijski oksidi i oksidi prijelaznih metala, može doći do miješane ionsko-polaronske vodljivosti u kojoj ioni i polaroni mogu imati nepovezane puteve vodljivosti, ali može doći i do njihove međusobne interakcije odnosno ionsko-polaronskog učinka. Pri tome zamjena jedne vrste nositelja naboja s drugom uzrokuje nemonotonu promjenu (minimum) električne provodnosti pri određenom sastavu stakla. Fosfatna stakla s ionsko-polaronskom vodljivošću privlače veliku pozornost zbog potencijalne tehnološke primjene kao katoda u litijevim i natrijevim baterijama.^[2] Međutim, razumijevanje dinamike iona i polarona u ovim materijalima kao i njihovih međusobnih interakcija te interakcija sa strukturnom mrežom stakla je izazovno. Uz to, struktura staklene mreže uključuje elemente različitih oksidacijskih stanja (npr. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$), različit raspored iona te stupanj povezanosti mreže. Osim toga, strukturne promjene koje nastaju dodatkom različitih metalnih oksida u fosfatno staklo vrlo su složene i značajno utječu na oba mehanizma vodljivosti, zbog čega je važno istraživanje strukturnih karakteristika ovih stakala.

U ovom radu istražuje se utjecaj zamjene oksida prijelaznih metala (WO_3 i Fe_2O_3) na mobilnost alkalijskih iona u dva nova sustava fosfatnih stakala množinskog sastava: $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ i $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, $x=0-30\%$, koja su pripravljena klasičnom metodom naglog hlađenja taline.

Cilj je istražiti dolazi li do promjene doprinosa polaronske vodljivosti i/ili promjene ionske mobilnosti uslijed promjene sastava i strukture stakla. Posebna pažnja je posvećena razumijevanju međusobnog odnosa strukture stakla i mehanizama prijenosa nositelja naboja. Kako bi se ostvario navedeni cilj i stekao uvid u odnos između sastava, strukture i električnih svojstava, pripravljena stakla detaljno su istražena nizom eksperimentalnih tehnika: impedancijska spektroskopija, Ramanova spektroskopija, diferencijalna termička analiza, pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom i difrakcija rendgenskih zraka.

2. OPĆI DIO

2.1. Povijest stakla

Staklo ima povijest koja seže više od pet tisućljeća unazad, prateći uspon velikih civilizacija i tehnoloških inovacija. Od svojih ranih početaka u drevnim kulturama, gdje je bilo cijenjeno kao luksuzan i rijedak ukras, staklo se postupno razvijalo zahvaljujući napretku u tehnikama priprave i obrade. Industrijalizacija u 19. stoljeću bila je velika prekretnica za proizvodnju stakla u masovnoj količini. Danas, staklo igra ključnu ulogu u širokom spektru primjena, od arhitekture do naprednih tehnologija.^[3] Najranije staklo koje je čovjek koristio prirodnog je porijekla (slika 1). Lakoća oblikovanja oštih rubova na opsidijanima (vulkansko staklo) omogućila je proizvodnju noževa, vrhova strijela i drugih alata za rezanje.



Slika 1. Oružje od opsidijana^[4]

Prirodna stakla nastaju hlađenjem rastaljene stijene ili lave uslijed udara groma, meteora ili vulkanskih erupcija. Po kemijskom sastavu to su alumosilikati građeni od SiO_2 i Al_2O_3 . Iako je silicij glavni sastojak ovih materijala, oni uključuju i alkalijske, zemnoalkalijske elemente te okside prijelaznih metala.^[5]

Međutim, danas je poznat velik broj nesilikatnih stakala. Polimeri i metali također mogu lako formirati stakla, kao i veliki broj neoksidnih, anorganskih sastava. Prema ukupnom broju znanstvenih publikacija može se reći da su upravo oksidna stakla (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) uz amorfni ugljik, amorfni silicij i metalna stakla najviše istraživana područja. Broj objavljenih znanstvenih radova iz područja oksidnih stakala porasla je otprilike eksponencijalno od 1945. godine. To, kao i velik broj izdanih patenata vezanih uz oksidno staklo, pokazuje vrlo visoku razinu aktivnosti na preparaciji i tehnološkim istraživanjima ovih materijala.^[6]

2.2. Nastajanje stakla

Stakla se mogu pripremiti sol-gel postupkom, kondenzacijom para reaktanata, mljevenjem kristala pod pritiskom, ali najčešće korištena metoda je naglo hlađenje taline. U toj se metodi smjesa početnih reaktanata zagrijava iznad temperature taljenja te zatim naglo hladi na sobnu temperaturu ulijevanjem u kalupe.^[5]

Prema termodinamičkoj teoriji, koja će biti opisana u sljedećem poglavlju, Zanutto i Mauro^[7] dali su suvremenu, preciznu definiciju stakla:

“Staklo je neravnotežno, nekristalno čvrsto stanje koje pokazuje stakleni prijelaz. Struktura stakla slična je ishodišnoj pothlađenoj tekućini. Stakla spontano prelaze u pothlađenu tekućinu da bi nakon *dugo* vremena kristalizirala.”

Bitno je napomenuti da se riječ *dugo* u ovoj definiciji odnosi na makroskopsku vremensku skalu pa se za svakodnevnu upotrebu stakla mogu smatrati stabilnim krutinama. U tablici 1. nalaze se pojmovi za razlikovanje odgovarajućih stanja tvari te razumijevanje definicije stakla.

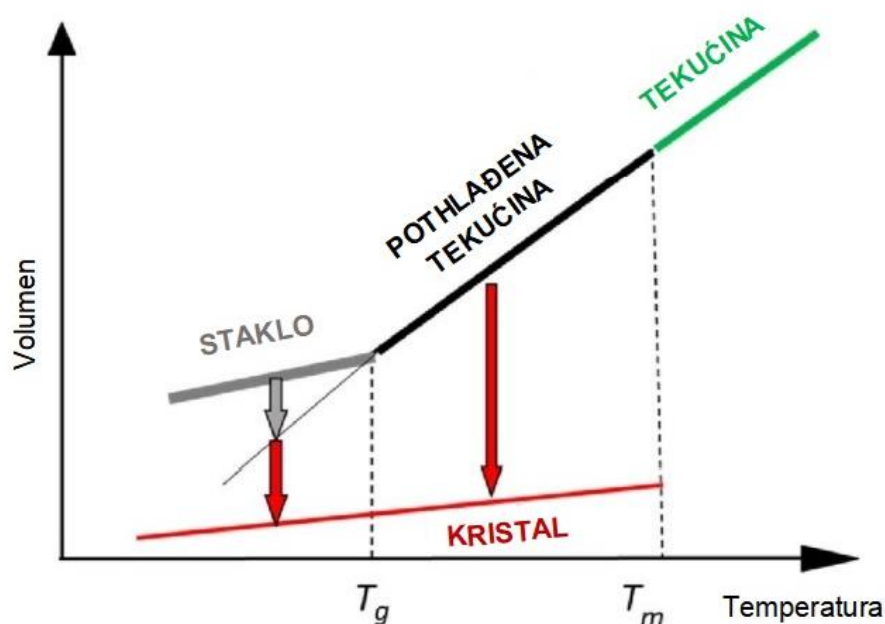
Tablica 1. Osnovni pojmovi za razumijevanje definicije stakla

POJAM	DEFINICIJA
Krutina	Termodinamički stabilno stanje tvari u kojem su kemijske veze dovoljno jake da čine strukturu tvari čvrstom.
Tekućina	Termodinamički stabilno stanje tvari u kojem kemijske veze nisu dovoljno jake da čine strukturu čvrstom.
Pothlađena tekućina	Metastabilno stanje tekućine koja je ohlađena na temperaturu ispod temperature tališta (kristalizacije).
Temperatura staklastog prijelaza	Temperatura pri kojoj dolazi do strukturne relaksacije pothlađene tekućine i nastaje staklo.
Kristal	Kruti materijal s uređenom atomskom strukturom u periodičnoj rešetci.
Nekristalno stanje	Stanje krute tvari u kojem atomi nisu periodički raspoređeni te nema uređenosti dalekog dosega.
Amorfni materijal	Nekristalni materijal koji ne pokazuje stakleni prijelaz i nema strukturu polazne zaleđene pothlađene tekućine.

2.2.1. Termodinamička i kinetička teorija

Tipični dijagram nastajanja stakla odnosno kristalne faze iz početne taline prikazan je na slici 2. Dijagram prati promjenu specifičnog volumena (ili entalpije) s temperaturom. U ravnoteži, iznad temperature tališta, T_m , postoje termodinamički stabilne tekućine koje nikada ne kristaliziraju. Snižanjem temperature volumen tekućine se smanjuje i pri T_m ona prelazi u kristalno stanje koje je termodinamički stabilnije od amornog. U slučaju bržeg smanjenja temperature nastaju pothlađene tekućine.

One postoje između T_m i temperature staklastog prijelaza, T_g , te su metastabilne, tj. potrebno je prevladati termodinamičku barijeru da bi došlo do nukleacije i rasta kristala. T_g je temperatura pri kojoj dolazi do strukturne relaksacije pothlađene tekućine i nastaje staklo. Vrijeme strukturne relaksacije jako ovisi o sastavu materijala i temperaturi. Staklo je termodinamički nestabilno i teži stanju pothlađene tekućine (siva strelica na slici 2). U konačnici i staklo i pothlađena tekućina tijekom dovoljno *dugog* vremena spontano kristaliziraju (crvene strelice na slici 2).^[5,7]



Slika 2. Odnos volumena i temperature pri nastajanju stakla i kristala^[7]

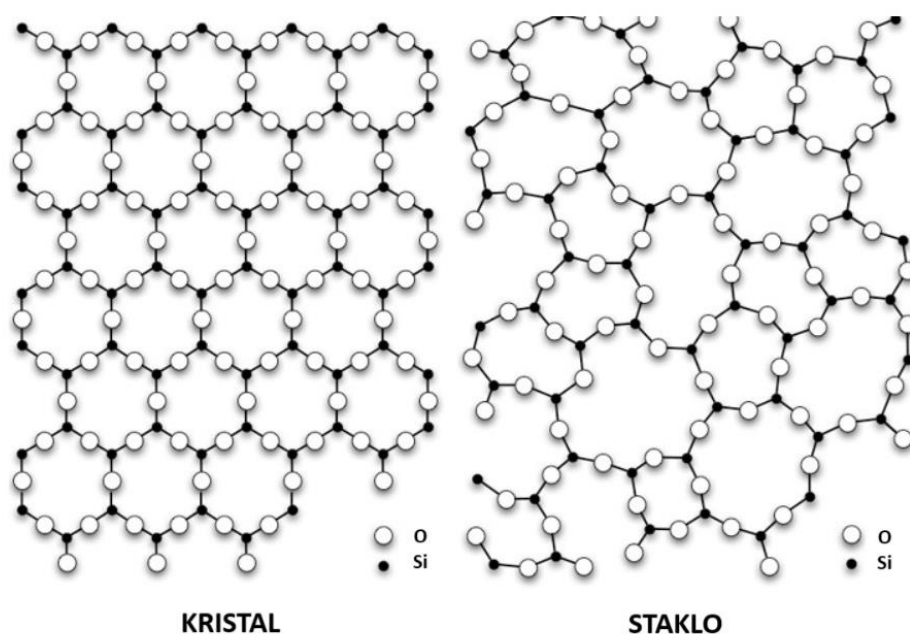
Prema kinetičkoj teoriji gotovo svaka talina može tvoriti staklo ukoliko je hlađenje dovoljno brzo da se izbjegne proces kristalizacije. Nukleacija i rast kristala su difuzijski kontrolirani procesi zbog čega oni ovise o viskoznosti materijala. Najpovoljniji uvjeti za stvaranje stakla uključuju visoku viskoznost na talištu kristalne faze i/ili brzo rastuću viskoznost s padom temperature ispod tališta.^[8] Hlađenjem taline raste njezina viskoznost, čime se smanjuje pokretljivost atoma. Atomi onda nemaju dovoljno vremena za pravilno svrstavanje u kristalnu strukturu.

Naposljetku pokretljivost atoma postaje potpuno ograničena te se pri T_g neuređena struktura pothlađene tekućine “skrućuje” i prelazi u staklo.^[5]

Dakle, teorije nastajanja stakla više se ne bave pitanjem hoće li određeni materijal tvoriti staklo, već "što treba učiniti da neki materijal tvori staklo?".

2.2.2. Strukturna teorija

Najraniju teoriju nastajanja oksidnog stakla predstavio je Goldschmidt.^[5] Otkrio je da se stakla oksida općenite formule A_nO_m formiraju kada je omjer ionskog radijusa kationa A prema ionu kisika u rasponu 0,2—0,4. Ovaj raspon omjera radijusa općenito odgovara tetraedarskom rasporedu atoma kisika oko atoma A. Stoga je Goldschmidt vjerovao da su tetraedarske konfiguracije neophodne i ključne za stvaranje stakla. Međutim, kristalograf Zachariasen^[9] je bio svjestan da su uvjeti za stvaranje stakla složeniji. On je 30-ih godina prošlog stoljeća ustanovio da odsutnost periodičnosti i simetrije u mreži razlikuje staklo od kristala. Stakla i kristali mogu imati iste strukturne elemente (kationske poliedre), ali stakla imaju širu raspodjelu veznih kutova. Razlika između kristalne i amorfne strukture SiO_2 prikazana je na slici 3.



Slika 3. Kristalna i amorfna struktura SiO_2 ^[10]

Iako je vrijednost omjera radijusa za primjerice BeO vrlo bliska onoj za SiO₂, BeO nikad nije bio pripremljen u staklenom obliku. Oksidi poput SiO₂, B₂O₃, GeO₂, P₂O₅ formiraju stakla, dok MgO, Al₂O₃, Na₂O, CaO ne. Prema ovakvim empirijskim opažanjima ustanovljena su Zachariasenova pravila koja moraju biti zadovoljena za oblikovanje oksidnog stakla:

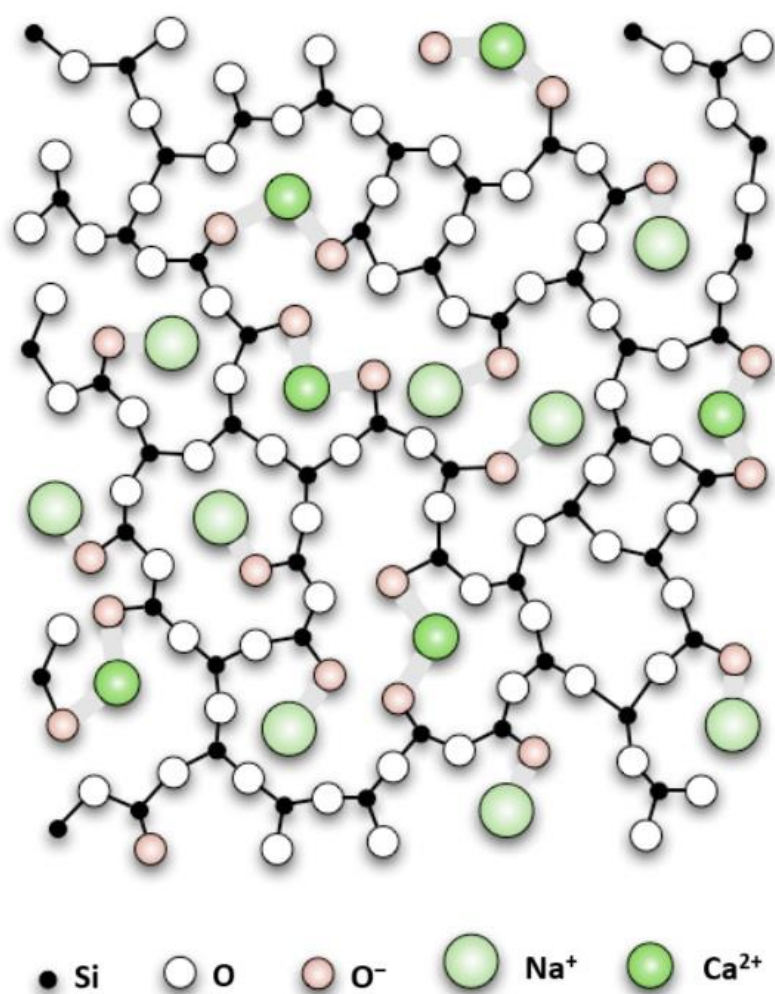
1. Nijedan atom kisika ne smije biti vezan za više od dva kationa,
2. Koordinacijski broj kationa kojeg okružuju kisikovi atomi je mali (3 ili 4),
3. Poliedri koje tvore kisikovi atomi dijele jedino vrhove, a ne stranice ili plohe,
4. Za stvaranje trodimenzijske mreže najmanje 3 kuta svakog poliedra moraju biti povezana.

Rendgenskom difrakcijom na silikatnim staklima eksperimentalno su upotpunjena ova pravila te je postavljena tzv. *teorija mreže*. Prema teoriji mreže se, ovisno o koordinacijskom broju kationa, oksidi dijele na tri skupine^[11] prikazane u tablici 2.

Tablica 2. Klasifikacija oksida koji sudjeluju u izgradnji stakla i odgovarajući koordinacijski brojevi kationa

SKUPINA	OKSIDI	KOORDINACIJSKI BROJ KATIONA
Staklotvorci	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , GeO ₂ , P ₂ O ₅	3 ili 4
Modifikatori mreže	alkalijski i zemnoalkalijski oksidi (Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, CaO...)	≥ 6
Intermedijeri	oksidi metala (WO ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, ZnO, TiO ₂ , MoO ₃ ...)	4—8

Staklotvorci (engl. *glass formers*) stvaraju neuređenu strukturnu mrežu u kojoj su poliedri međusobno povezani preko premošćujućih kisika (engl. *bridging oxygens*). Dodatkom modifikatora mreže (engl. *network modifiers*) dolazi do pucanja veza između poliedara staklotvoraca i nastajanja nepremošćujućih kisikovih atoma (engl. *non-bridging oxygens*). Kationi ovih oksida zauzimaju intersticijske položaje u mreži kao što je prikazano na slici 4. Modifikatori formiraju ionske veze s nepremošćujućim kisicima (O^-) te imaju ulogu stabilizacije strukturne mreže.

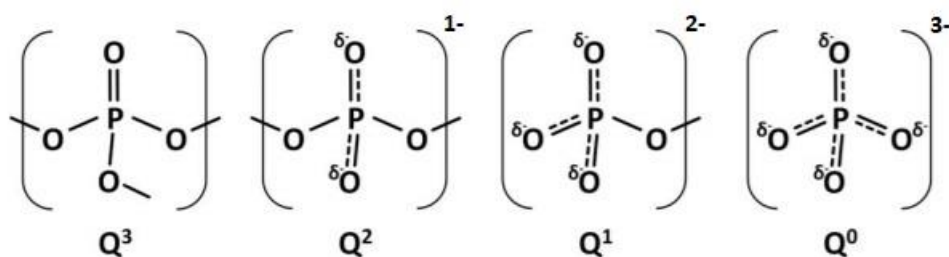


Slika 4. Struktura silikatnog stakla s Na_2O i CaO kao modifikatorima^[12]

Intermedijeri se ugrađuju u mrežu čime mogu dodatno stabilizirati ili destabilizirati strukturu stakla. Ukoliko im je koordinacijski broj kationa 6—8 onda mogu značajno depolimerizirati strukturnu mrežu. Narušavanjem strukturne mreže dolazi do promjena fizikalnih svojstava stakla, koje je moguće objasniti ili predvidjeti primjenom teorije mreže.

2.3. Fosfatna stakla

U fosfatnim je staklima staklotvorac P_2O_5 s PO_4 tetraedrom kao osnovnom strukturnom jedinicom. Valentni elektroni atoma fosfora smješteni su u četiri hibridne sp^3 orbitale između atoma fosfora i atoma kisika. Peti valentni elektron popunjava 3d orbitalu gdje se s kisikovim 2p elektronima formiraju jake π -vezne molekularne orbitale. Drugim riječima, peti valentni elektron je delokaliziran kroz sve četiri P—O veze, zbog čega su sve četiri veze u izoliranom fosfatnom tetraedru ekvivalentne. Fosfatni tetraedri se umrežavaju preko premošćujućih kisika. Pri najvećem stupnju umreženosti tetraedri sadrže tri premošćujuća kisika te jedan nepremošćujući kisik s dvostrukom vezom. Za opis strukture fosfatnog stakla najčešće se koristi Q^n terminologija, gdje Q označava PO_4 tetraedar, a n broj premošćujućih kisikovih atoma (slika 5). Faktor o kojem ovisi fosfatna struktura je omjer kisikovih i fosforovih atoma u staklu, $[O]/[P]^{[13]}$, koji pak ovisi o ukupnom sastavu stakla. Podjela struktura prema Q^n terminologiji te pripadajući strukturni motivi i vrijednosti prethodno navedenog $[O]/[P]$ omjera navedene su u tablici 3.



Slika 5. Q^n vrste fosfatnih jedinica u staklu^[14]

Tablica 3. Podjela fosfatnih struktura prema Q^n terminologiji, pripadajući strukturni motivi i vrijednosti omjera kisikovih i fosforovih atoma u staklu

NAZIV JEDINICE	NAZIV STRUKTURE	STRUKTURNI MOTIV	[O]/[P]
Q^0	ortofosfatna	izolirane PO_4^{3-} jedinice	4
Q^1	pirofosfatna	dimerne $(P_2O_7)^{4-}$ jedinice	3,5
Q^2	metafosfatna	polimerni lanci ili cikličke strukture sačinjene od PO_3^- aniona	3
Q^3	ultrafosfatna	trodimenzijska mreža međusobno povezanih P_2O_5 molekula	2,5

Što je veći broj premošćujućih kisika, to je veći stupanj povezanosti fosfatne mreže.

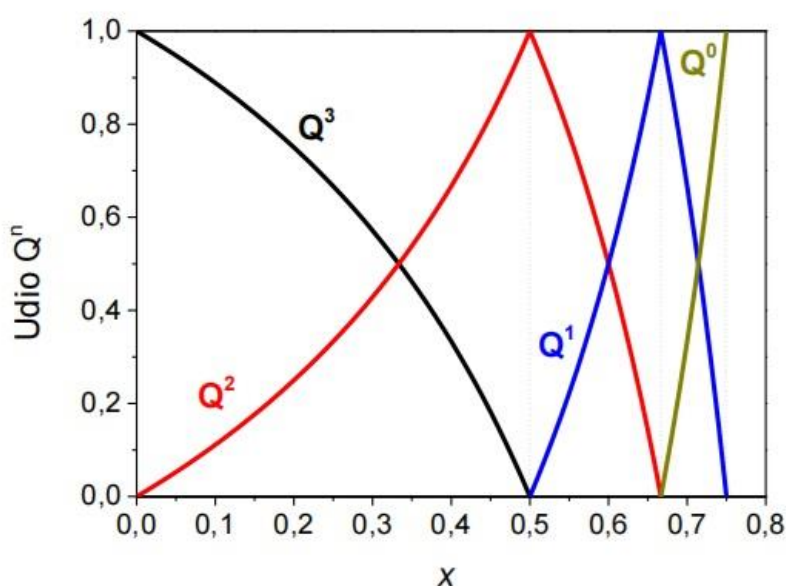
2.3.1. Modifikacija fosfatnih stakala

Čisto fosfatno staklo je vrlo nestabilno zbog svoje jako higroskopne prirode. U prisutnosti vlage dolazi do stvaranja P–OH veza, što rezultira depolimerizacijom strukture stakla. Posebno je dokazano da Fe_2O_3 učinkovito stabilizira staklenu mrežu zamjenom P–O–P veze Fe–O–P vezama koje su znatno otpornije na hidrataciju. Zbog svoje dobre kemijske postojanosti, željezno-fosfatna stakla pogodna su za imobilizaciju nuklearnog otpada.^[13]

Za povećanje kemijske stabilnosti, kao i podešavanja svojstava poput električne provodnosti, fosfatna stakla često se modificiraju dodatkom alkalijskih oksida i oksida prijelaznih metala. Pri tome dolazi do promjena u strukturi fosfatne mreže koje značajno ovise o vrsti i množinskom udjelu dodanih oksida.

2.3.1.1. Utjecaj alkalijskih oksida na strukturu fosfatnog stakla

Dodatak alkalijskih oksida (Li_2O , Na_2O , K_2O itd.) uzrokuje depolimerizaciju fosfatne mreže. Dolazi do kidanja P-O-P veza i stvaranja nepremošćujućih kisikovih atoma na koje se kationi modifikatora vežu u obliku P-O-M^+ (M^+ = metalni kation).^[15] Na slici 6 prikazana je ovisnost udjela različitih Q^n jedinica o množinskom udjelu, x , alkalijskog oksida M_2O u binarnom $\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ sustavu.



Slika 6. Ovisnost udjela različitih Q^n fosfatnih jedinica o sastavu $x\text{M}_2\text{O}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ stakla^[13]

Čisto P_2O_5 staklo sadrži isključivo ultrafosfatne jedinice. Dodatkom M_2O u rasponu $x = 0-0,5$ raste broj metafosfatnih jedinica, a istovremeno se smanjuje broj ultrafosfatnih jedinica. Kada množinski udio M_2O prijeđe 0,5 ultrafosfatne jedinice potpuno nestaju te se staklo smatra metafosfatom. Zatim u području $x = 0,5-0,67$ fosfatnu mrežu tvore metafosfati i pirofosfati. Iznad $x = 0,67$ ostaju prisutne samo pirofosfatne jedinice, a počinju se formirati ortofosfatne jedinice. Pri $x = 0,75$ dolazi do potpune depolimerizacije fosfatne mreže u ortofosfatne jedinice. Dakle, povećanjem udjela alkalijskog oksida smanjuje se stupanj povezanosti fosfatne mreže.

Povezanost fosfatnih jedinica isto tako ovisi o prirodi i vrsti kationa. Što je alkalijski kation manji, to on ima veću gustoću naboja te veću sposobnost umrežavanja različitih fosfatnih lanaca.^[16] Tako se Li^+ ioni, u odnosu na Na^+ ione, bolje integriraju u fosfatnu mrežu bez značajnog kidanja $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ veza. Prema tome Na_2O ima veću tendenciju depolimerizacije fosfatne mreže od Li_2O . Dokazano je da $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ stakla pokazuju prekomjerne stope otapanja ili ih je teško obraditi zbog visokih koeficijenata toplinske ekspanzije.^[17] Stoga je za prelazak na praktičnije sustave potrebno proširiti sastav i koristiti ternarne ili višekomponentne sustave stakala.

2.3.1.2. Utjecaj oksida prijelaznih metala (WO_3 i MoO_3) na strukturu fosfatnog stakla

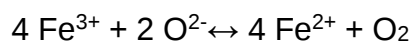
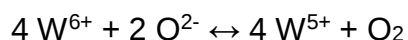
Binarna fosfatna stakla moguće je pripremiti s WO_3 u širokom rasponu koncentracije, do čak 80% množinskog udjela WO_3 . WO_3 se u strukturnu mrežu ugrađuje u obliku WO_6 oktaedara. Oni su pri niskim množinskim udjelima uglavnom izolirani $\text{W}-\text{O}^-$ ili $\text{W}=\text{O}$ vezama. S druge strane, WO_6 oktaedri se pri višim udjelima ugrađuju u fosfatnu mrežu stvaranjem premošćujućih heteroatomnih $\text{W}-\text{O}-\text{P}$ veza. Zbog visoke tendencije klasteriranja WO_6 oktaedara, uz $\text{W}-\text{O}-\text{P}$ veze nastaju i $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ veze čiji se broj povećava s povećanjem udjela WO_3 .^[18,19] Iako dodatak WO_3 depolimerizira fosfatnu mrežu, struktura je stabilnija budući da jače $\text{W}-\text{O}-\text{P}$ veze zamjenjuju slabije $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ veze. Međutim, utvrđeno je da porast udjela WO_3 (od 70 do 82 mol%) dovodi do nižih temperatura staklastog prijelaza, odnosno smanjenja toplinske stabilnosti stakala te kristalizacije.^[20] Navedeno ukazuje na slabiju umreženost stakla zbog nedovoljnog udjela P_2O_5 , kao i značajnog utjecaja klasteriranja WO_6 jedinica. Zbog toga se preferiraju kemijski stabilnija fosfatna stakla s manjim množinskim udjelom WO_3 .

Kod $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ stakla pri množinskom udjelu Fe_2O_3 manjem od 3%, atomi Fe ulaze u intersticijske položaje u fosfatnoj mreži u nasumičnoj raspodjeli. Tek iznad $x = 3\%$ dolazi do kidanja $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ veza te stvaranja $\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$ veza. Njihov broj raste s porastom udjela Fe_2O_3 , što dovodi do skraćivanja duljine fosfatnih lanaca i jačanja umrežavanja između kraćih fosfatnih lanaca u strukturi stakla.^[21]

Međutim, gornja granica množinskog udjela Fe_2O_3 u fosfatnom staklu iznosi tipično 45-50%. Pri udjelima većim od navedenog talina i staklo imaju veliku tendenciju kristalizaciji te nije moguće pripremiti stabilna potpuno amorfna željezo-fosfatna stakla.

2.3.1.2.1. Oksidacijska stanja iona prijelaznih metala (volframa i željeza) u staklu

Dobro je poznato da ioni prijelaznih metala u fosfatnom staklu mogu biti u različitim oksidacijskim stanjima (npr. kao Fe^{2+} i Fe^{3+} te W^{5+} i W^{6+}) što je posljedica oksidacijsko-redukcijske reakcije u talini tijekom pripreme stakla:



Ove redoks reakcije ovise o parametrima poput temperature, atmosfere i vremena taljenja kao i okso-redukcijskom potencijalu početnih reagensa.

U slučaju Fe_2O_3 - P_2O_5 stakala, Fe^{2+} i Fe^{3+} ioni mogu postojati u širokom rasponu udjela te su uglavnom prisutni u obliku oktaedarskih jedinica FeO_6 koje djeluju kao modifikatori mreže. Međutim, ioni Fe^{3+} osim oktaedarske mogu imati i tetraedarsku konfiguraciju te tvoriti jedinice FeO_4 koje su mrežotvorci (intermedijeri). Prema tome Fe^{2+} ioni imaju manju sposobnost formiranja Fe-O-P veza u odnosu na Fe^{3+} ione. Oni narušavaju fosfatnu mrežu, dok Fe^{3+} ioni pomažu povezati fosfatne jedinice što rezultira formiranjem stabilnije mreže. Dakle, struktura fosfatnih stakala koja sadrže Fe_2O_3 dodatno je komplicirana zbog prisutnosti i Fe^{2+} i Fe^{3+} iona, koji imaju različite strukturne uloge. Zbog toga je važna vrijednost omjera $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ u ovim staklima.^[22,23]

S druge strane, ioni volframa u nižem oksidacijskom stanju (W^{5+}) u fosfatnom su staklu prisutni obično u malim udjelima zbog malog redoks potencijala volframa. Intenzivna boja stakala koja sadrže WO_3 upravo je posljedica prisutnosti W^{5+} iona, čiji d-d elektronski prijelazi odgovaraju intenzivnim apsorpcijskim vrpčama u vidljivom i bliskom infracrvenom području spektra.

Zbog toga su različita oksidacijska stanja iona volframa (W^{5+} i W^{6+}), kao i željeza (Fe^{2+} i Fe^{3+}), važna za različita fizikalna svojstva stakla, a posebice optička.^[18]

Osim toga, prisutnost iona prijelaznih metala u različitim oksidacijskim stanjima omogućava prijelaz elektrona između njih. Stoga fosfatna stakla s WO_3 i Fe_2O_3 pokazuju elektronsku vodljivost koja će biti detaljnije opisana u poglavlju 2.4.2.

2.4. Električna vodljivost oksidnih stakala

Električna vodljivost je svojstvo materijala koje pokazuje sposobnost provođenja električne struje. Proučavanje ovog svojstva ne samo da omogućava dublje razumijevanje fizike stakla, već otvara i nove mogućnosti za njihovu primjenu u elektrokemijskim uređajima.

Općenito, električna provodnost materijala ovisi o koncentraciji i pokretljivosti nositelja naboja te je dana jednačinom:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \quad (1)$$

gdje je n_i broj, e_i naboj, a μ_i pokretljivost nositelja naboja vrste i .

Posljedično, električna vodljivost oksidnih stakala ovisi o njihovom sastavu te je posljedica gibanja iona ili elektrona. Prema tome se javljaju ionska i elektronska (polaronska) vodljivost, a u nekim slučajevima obje vodljivosti doprinose ukupnoj vodljivosti stakla.^[24] U sljedećim poglavljima ukratko će biti predstavljeni mehanizmi električne vodljivosti u oksidnim staklima.

2.4.1. Ionska vodljivost

Ionska vodljivost je posljedica gibanja kationa ili aniona pod utjecajem električnog polja te ovisi o njihovoj koncentraciji i pokretljivosti. Osnove mehanizma ionske vodljivosti uobičajeno se objašnjavaju modelima jakog i slabog elektrolita.^[25] Model jakog elektrolita temelji se na pretpostavci da dodani alkalijski oksidi u staklu potpuno disociraju.

Svi alkalijski ioni (kationi) su slobodni i difundiraju kroz staklenu mrežu pod utjecajem električnog polja. Prema ovom modelu, vodljivost raste linearno s koncentracijom dodanog oksida, sve dok se ne dosegne zasićenje zbog povećane interakcije među ionima.^[26]

S druge strane, model slabog elektrolita opisuje ionsku vodljivost kao proces u kojem samo mali dio iona sudjeluje u prijenosu struje.^[27,28]

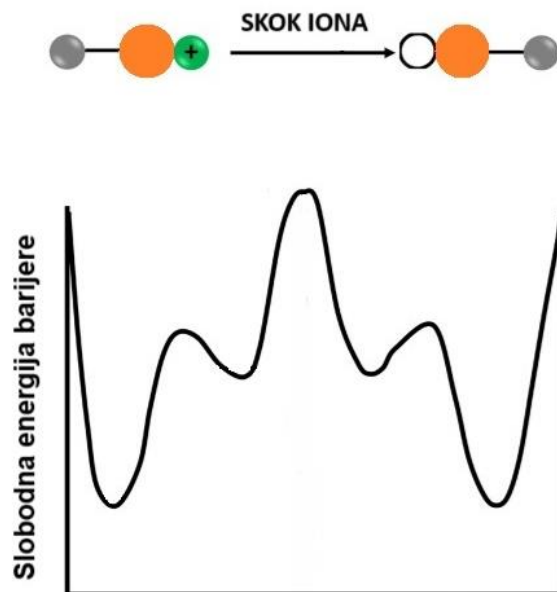
Dolazi do djelomične disocijacije oksida i uspostavlja se ravnoteža:



gdje je M_2O alkalijski oksid, M^+ slobodni kation, a MO^- disocirani anion.

Budući da samo mali dio kationa disocira i postaje mobilan, ionska vodljivost je niža u usporedbi s modelom jakog elektrolita. Međutim, niti model slabog niti model jakog elektrolita ne mogu u potpunosti opisati mehanizam ionske vodljivosti u staklima. Ionski transport u ovim materijalima je složen, prvenstveno zbog strukturne neuređenosti, te se veliki znanstveni naponi ulažu u razvoj novih modela koji bi ga bolje opisali.

Mobilni ioni se kreću kroz staklo skokovima iz jednog slobodnog položaja u drugi, u smjeru primijenjenog električnog polja. S obzirom da stakla nemaju periodičnu strukturu, energijske barijere koje ioni moraju savladati su različitih visina (slika 7).



Slika 7. Energijski dijagram prijenosa iona s jednog mjesta na drugo (siva, narančasta i zelena kugla redom predstavljaju atom fosfora, nepremošćujući kisik i alkalijski kation)^[25]

Prilikom primjene istosmjernog ili izmjeničnog napona niske frekvencije ioni se nagomilavaju na mjestima visokih energijskih barijera jer nemaju dovoljno energije da ju preskoče. Zbog toga dolazi do unutrašnje polarizacije i smanjene ionske vodljivosti stakla. Na višim frekvencijama izmjena električnog polja je brza pa se gibanje iona dešava u bitno kraćoj prostornoj skali. U tom slučaju ne dolazi do nagomilavanja naboja jer ioni nemaju dovoljno vremena za gibanje duž energijskih barijera. Ioni se tada gibaju lokalizirano (naprijed-nazad) pa se u električnom mjerenju bilježe svi njihovi skokovi tj. ionska vodljivost raste.^[29]

Temperaturna ovisnost ionske provodnosti u staklima poprima Arrheniusov tip jednadžbe:

$$\sigma_{DC} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{\frac{-E_{DC}}{k_B T}} \quad (2)$$

gdje je σ_{DC} istosmjerna (DC) provodnost, T temperatura, σ_0 predeksponencijski faktor, E_{DC} aktivacijska energija, a k_B Boltzmannova konstanta.

Pomoću jednadžbe (2) izračunava se energija aktivacije procesa istosmjernе provodnosti E_{DC} . Visoka ionska vodljivost popraćena je niskim energijama aktivacije. Ona primjerice za stakla koja sadrže Ag_2O poprima vrijednosti 0,2-0,3 eV, dok za stakla s alkalijskim oksidama poprima vrijednosti 0,5-0,7 eV.^[30]

Pokretljivost iona značajno ovisi o sastavu i strukturnim karakteristikama stakla. Depolimerizirana fosfatna mreža, tj. kraće lančane jedinice i više otvorena struktura omogućuju lakši prolaz iona kroz staklo, što povećava ionsku vodljivost. S druge strane, jako velik broj negativno nabijenih nepremošćujućih kisikovih iona u staklu mogu djelovati kao "zamke" za katione što može rezultirati smanjenjem ionske vodljivosti.

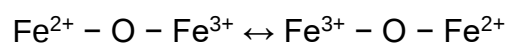
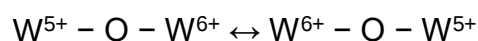
Dobro je poznat i učinak miješanih alkalijskih oksida (engl. *mixed alkali effect*) koji označava nelinearnu promjenu ionske vodljivosti (minimum) prilikom zamjene jednog alkalijskog oksida s drugim. Tako se npr. $Na_2O-K_2O-P_2O_5-SiO_2$ staklu vodljivost smanjuje u odnosu na $Na_2O-P_2O_5-SiO_2$ i $K_2O-P_2O_5-SiO_2$ staklo.

Kod $Na_2O-K_2O-P_2O_5-SiO_2$ stakla Na^+ i K^+ ioni zauzimaju različite položaje u strukturi te je potrebna dodatna energija za Na^+ ion da zauzme mjesto gdje je bio K^+ ion. To rezultira smanjenjem ionske vodljivosti koja opada gotovo linearno kako se povećava razlika ionskog radijusa između primarnih i sekundarnih iona alkalijskih metala.^[31] Navedeni učinak opažen je i kod $Li_2O-Na_2O-WO_3-P_2O_5$ stakala s konstantim udjelima WO_3 i P_2O_5 . Minimum električne provodnosti javlja se pri jednakom udjelu Na_2O i Li_2O , zatim postupnom zamjenom Na_2O s Li_2O provodnost ponovno raste.^[32]

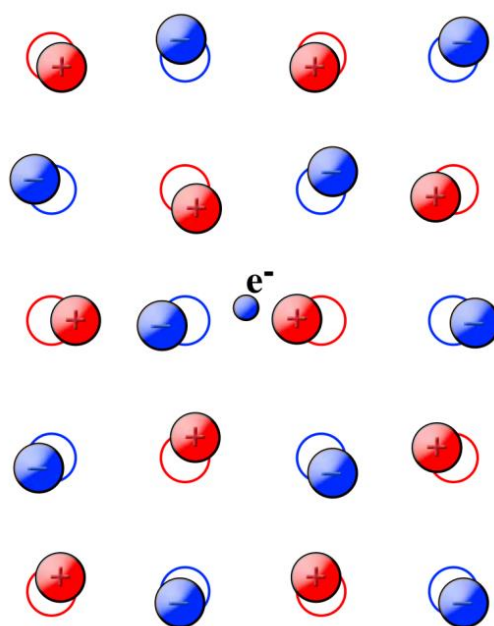
2.4.2. Polaronska vodljivost

Polaronsku (elektronsku) vodljivost pokazuju stakla koja sadrže okside prijelaznih metala poput WO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_3 . Ova vrsta vodljivosti posljedica je gibanja elektrona s iona prijelaznog metala nižeg oksidacijskog stanja na ion višeg oksidacijskog stanja preko premošćujućeg kisikovog atoma. Najčešće se opisuje modelom skoka malog polarona (engl. *small polaron hopping*)^[33,34], zbog čega se i naziva polaronskom vodljivošću.

Proces prijelaza elektrona se u slučaju WO_3 i Fe_2O_3 može prikazati reakcijama:



Prilikom ovog prijelaza, elektron narušava strukturu svoje okoline pomičući susjedne atome (ione) iz njihovih ravnotežnih položaja (slika 8).



Slika 8. Utjecaj elektrona na okolinu uslijed promjene položaja^[35]

Pri tome dolazi do lokalne deformacije strukture i stvara se potencijalna jama u kojoj elektron ostaje zarobljen. Takav se elektron zajedno s induciranom distorzijom rešetke naziva „polaron“, a djeluje kao kvazičestica efektivne mase i određenog polumjera. U slučaju "malog" polarona deformacija je u bliskom okruženju elektrona, tj. deformacija prati elektron kroz rešetku. Ukoliko se deformacija rešetke proteže preko većeg broja iona tj. kroz širi doseg govori se o "velikom" polaronu.

Zbog neuređenosti strukture i nastajanja polarona, elektroni se u oksidnim staklima nalaze u lokaliziranim energetske stanjima. Oni mogu prijeći na novo mjesto tek kada se energije mjesta s vezanim elektronom i susjednog mjesta bez elektrona izjednače. Izjednačavanje energija je potpomognuto fononima, tj. javlja se samo tijekom termičkih vibracija rešetke. Tada je omogućen skok elektrona za koji je potrebna aktivacijska energija dana izrazom:

$$W_H = \frac{1}{2} E_p = \frac{e^2}{4\epsilon_p r_p} \quad (3)$$

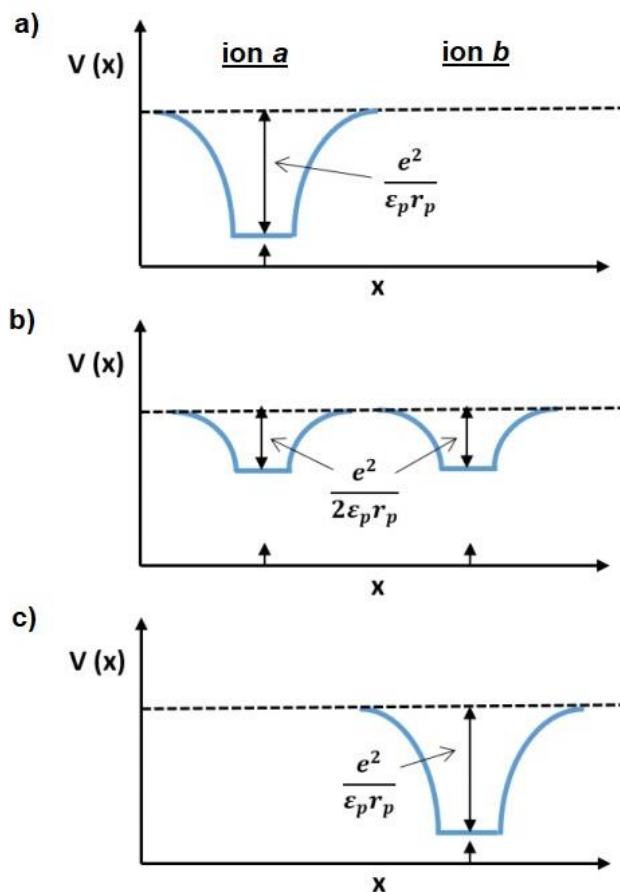
gdje je e elementarni naboj, $\epsilon_p = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)^{-1}$, a ϵ_s i ϵ_∞ statička i visoko-frekvencijska dielektrična konstantna, E_p energija vezanja polarona te r_p radijus polarona.

Energija vezanja malog polarona, E_p , jednaka je ukupnoj potencijalnoj energiji elektrona i popratne distorzije rešetke. Radijus polarona, r_p , moguće je izračunati pomoću jednadžbe:

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

gdje je N broj iona prijelaznog metala po jedinici volumena.

Proces preskoka elektrona shematski je prikazan na slici 9.



Slika 9. Proces gibanja polarona i potencijalnih jama a) elektron na mjestu iona A; b) termički aktivirano stanje jednakih energija kada elektron može preskočiti; c) elektron na novom mjestu iona B^[33]

Količina polarona koja sudjeluje u električnom prijenosu ovisi o koncentraciji oksida prijelaznog metala, kao i udjelu iona prijelaznog metala u nižem oksidacijskom stanju.

2.4.3. Ionsko-polaronska vodljivost

Za stakla koja sadrže alkalijske okside i okside prijelaznih metala karakteristična je miješana ionsko-polaronska vodljivost. Za očekivati je da je ova vrsta vodljivosti veća u odnosu na samu ionsku odnosno polaronsku vodljivost. Ipak, kretanje alkalijskih iona i polarona često nije neovisno jedno o drugome te se javlja tzv. "anomalija u električnim svojstvima".

Naime, u istraživanju volframovo-fosfatnih stakala otkriveno je da se postupnim dodatkom Na_2O javlja minimum električne provodnosti. Sličan efekt zabilježen je u sustavu $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, gdje se početnom zamjenom WO_3 s Li_2O smanjuje električna provodnost, a kod 10-20% množinskog udjela Li_2O postižu minimalne vrijednosti. Zatim, kada je množinski udio Li_2O u staklu $>20\%$, dolazi do naglog porasta provodnosti.^[36]

Pojava minimuma u električnoj provodnosti objašnjava se ionsko-polaronskim učinkom (engl. *ion-polaron effect*). Prema tom učinku, interakcijom Na^+ odnosno Li^+ iona s negativno nabijenim polaronima nastaju neutralne čestice. Osim što te neutralne čestice ne pridonose električnoj provodnosti, smanjuje se udio polarona koji dominantno sudjeluju u električnom prijenosu. Zbog toga dolazi do pada električne provodnosti. Međutim, do ponovnog porasta provodnosti dolazi pri višim udjelima alkalijskih oksida. Tada kretanje slobodnih kationa premašuje kretanje slobodnih polarona te kationi postaju dominantni nositelji naboja.

Kod stakala koja pokazuju ionsko-polaronsku vodljivost istražuje se koji mehanizam više doprinosi vodljivosti. Prema prethodno navedenom jasno je da dominacija određene vrste vodljivosti ovisi o sastavu stakla. Ipak, u ovakvim sustavima bitan je odnos između strukture i električnog transporta koji je do sada slabo istražen.

Detaljno istraživanje strukturnih i električnih svojstava $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ stakala proveli su Moguš-Milanković i suradnici.^[37] U ovim staklima je, pri množinskom udjelu $\text{Na}_2\text{O} \leq 15\%$, istosmjerna provodnost gotovo konstantna. Prema tome Na^+ ioni ne daju vidljiv doprinos ukupnoj vodljivosti. S povećanjem množinskog udjela Na_2O do 30 % dolazi do povećanja istosmjerne vodljivosti za tri reda veličine. Navedeno se pripisuje većoj pokretljivost Na^+ iona kroz depolimeriziranu ortofosfatnu strukturu.

Nikolić i sur.^[38,39] pokazali su da sustavna zamjena $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O}$ s WO_3 rezultira oštrim minimumom istosmjerne vodljivosti, te su to pripisali prijelazu iz pretežno ionske u pretežno polaronsku vodljivost. S druge strane, dodatak MoO_3 u stakla koja sadrže Li_2O , Na_2O i Ag_2O nije značajno utjecao na ukupnu vodljivost. To potvrđuje znatno manji doprinos polaronske vodljivosti zbog slabog transporta polarona između iona molibdena.

2.5. Metode za karakterizaciju stakla

2.5.1. Impedancijska spektroskopija

Impedancijska spektroskopija (IS) je nedestruktivna metoda kojom se ispituju električna i dielektrična svojstva raznih materijala. Može se koristiti za istraživanje elektrokemijskih procesa, gibanja nositelja naboja u čvrstim i tekućim materijalima, procesa na međupovršini materijal-elektroda te istraživanje utjecaja temperature na električnu provodnost. Mjerenja se izvode u ćeliji sustava za impedanciju, a veličine koje se mogu neovisno mijenjati su frekvencija, temperatura i atmosfera.^[40]

Metoda se temelji na pobudi uzorka poznatim izmjeničnim naponom te mjerenju resultantne struje.

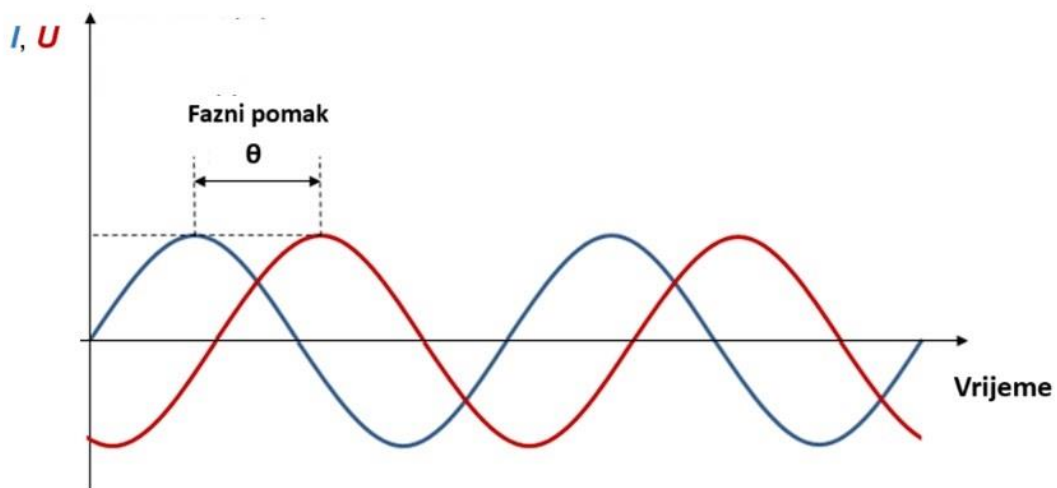
Primijenjeni napon pri određenoj frekvenciji, $U(t)$, i izmjenična struja pri toj frekvenciji, $I(t)$, definirani su pomoću izraza:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (5)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (6)$$

u kojima su U_0 i I_0 maksimalne vrijednosti napona odnosno struje, a ω kutna frekvencija definirana kao $\omega = 2\pi f$.

Rezultantna struja ima pomak u fazi u odnosu na primijenjeni napon, θ , kao što je prikazano na slici 10.



Slika 10. Prikaz razlike u fazi primijenjenog napona i rezultatne struje^[41]

Veličina kojom se opisuje otpor materijala prolasku izmjenične struje je impedancija, $Z^*(\omega)$. Ona se definira prema Ohmovom zakonu:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (7)$$

te je određena iznosom:

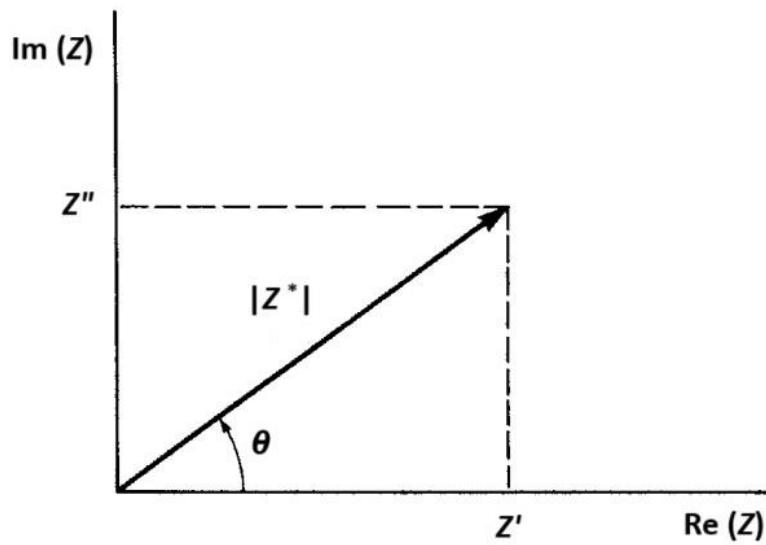
$$|Z^*(\omega)| = \frac{U_0(t)}{I_0(t)} \quad (8)$$

Impedancija je kompleksna veličina zbog kašnjenja napona za strujom, a prikazuje se kao planarni vektor u kompleksnoj ravnini (slika 11) koji se sastoji od realnog, $Z'(\omega)$, i imaginarnog dijela, $Z''(\omega)$.

Opisuje se polarnim ili pravokutnim koordinatama:

$$Z^*(\omega) = |Z^*| e^{i\theta} = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (9)$$

gdje je i imaginarna jedinica, $i = \sqrt{-1}$.



Slika 11. Prikaz impedancije kao planarnog vektora u kompleksnoj ravnini^[40]

Polarne i pravokutne koordinate impedancije međusobno su povezane Eulerovom jednačinom:

$$e^{(i\theta)} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (10)$$

prema čemu realna i imaginarna komponenta vektora impedancije iznose:

$$\operatorname{Re}(Z^*) = Z'(\omega) = |Z^*| \cos \theta \quad (11)$$

$$\operatorname{Im}(Z^*) = Z''(\omega) = |Z^*| \sin \theta \quad (12)$$

Iznos impedancije je jednak:

$$|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (13)$$

a fazni kut:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (14)$$

Iz impedancije se mogu izračunati druge kompleksne vrijednosti kojima se opisuju električna i dielektrična svojstva materijala, a to su:

1) Električna admitancija, Y^* , definirana kao:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad (15)$$

gdje je Y' realna, a Y'' imaginarna admitacija.

2) Električni modul, M^* , definiran kao:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (16)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (17)$$

pri čemu je C_0 kapacitet prazne ćelije, ε_0 permitivnost vakuumu, A površina elektrode i d razmak između elektroda.

3) Dielektrična permitivnost, ε^* , definirana kao:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (18)$$

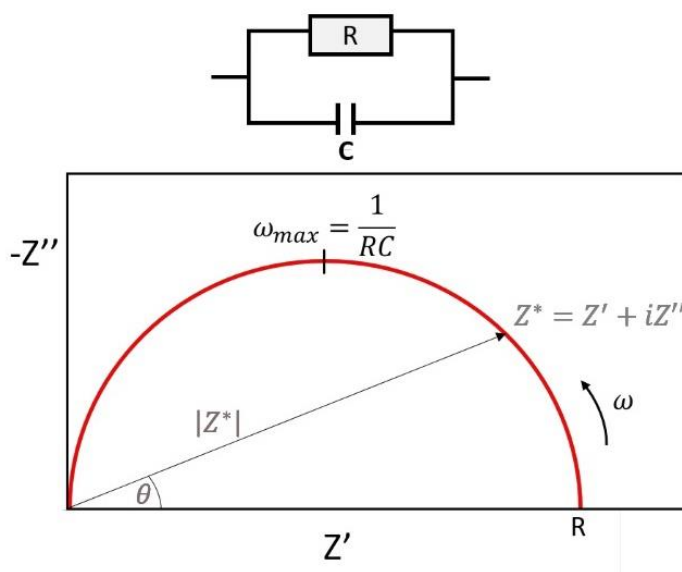
4) Električna provodnost, σ^* , definirana kao:

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \cdot \frac{d}{A} = \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \cdot \frac{d}{A} = (\sigma' + i\sigma'') \quad (19)$$

gdje je σ' realni, a σ'' imaginarni dio električne provodnosti.

2.5.1.1. Spektri kompleksne električne impedancije

Rezultati dobiveni impedancijskom spektroskopijom često se analiziraju modeliranjem impedancije pomoću ekvivalentnog kruga koji je sastavljen od serijski ili paralelno spojenih elemenata poput otpornika (R), kondenzatora (C) ili elemenata konstantne faze (CPE) (engl. *constant phase element*).^[42] Pri tome su pojedini elementi strujnog kruga povezani s fizikalnim svojstvima materijala. Primjerice otpor je povezan s električnom provodnošću, a kondenzator s električnom polarizacijom. U slučaju paralelnog RC strujnog kruga za impedanciju prikazanu u kompleksnoj ravni dobije se polukružnica prikazana na slici 12. Polukružnica ima nultočke u ishodištu i točki u području niskih frekvencija koja odgovara vrijednosti otpora R . Maksimum polukružnice nalazi se na $1/2 R$ i odgovara frekvenciji pri kojoj vrijedi $\omega_{\max} = 1/RC$.



Slika 12. Prikaz impedancijske kompleksne ravnine za paralelan RC krug

Prema Kirchhoffovom pravilu, ukupna impedancija paralelnog RC kruga, Z_{RC} , dana je izrazom:

$$\frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (20)$$

gdje je Z_R impedancija otpornika, Z_C impedancija kondenzatora, a C kapacitet pločastog kondenzatora koji se definira kao:

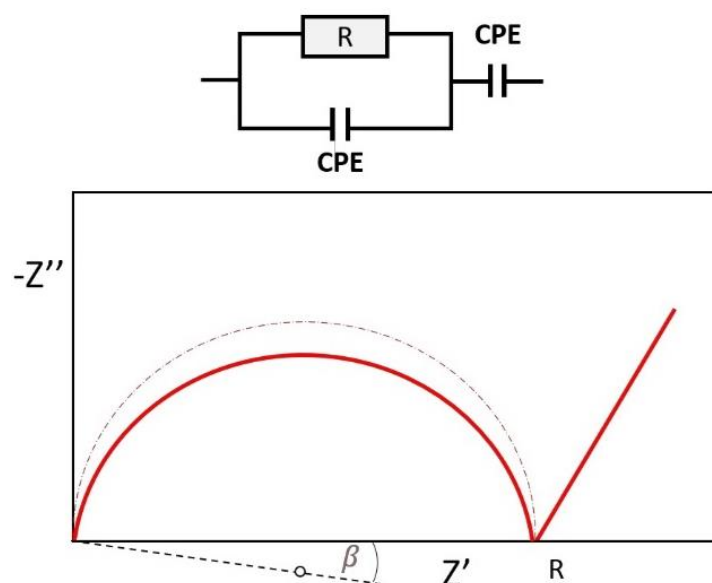
$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (21)$$

gdje je ϵ_r relativna permitivnost materijala, ϵ_0 permitivnost vakuma, A površina elektroda, a d razmak između elektroda.

Zbog nehomogenosti sustava polikristalnih i amorfni uzoraka, njihove su impedancijske polukružnice neidealne (spljoštene), sa središtem ispod osi x te kutem otklona β (slika 13). Tada se umjesto kondenzatora koristi element konstantne faze (CPE) te je njegova impedancija definirana izrazom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^\alpha} \quad (22)$$

gdje je T konstanta, a α empirijska konstanta koja poprima vrijednosti između 0 i 1. CPE ima kombinirana svojstva idealnog kondenzatora i otpornika. Ukoliko je $\alpha = 0$ CPE djeluje kao idealan otpornik, a ako je $\alpha = 1$ onda djeluje kao idealan kondenzator.



Slika 13. Prikaz impedancijske kompleksne ravnine za paralelan R-CPE krug sa serijski spojenim CPE elementom

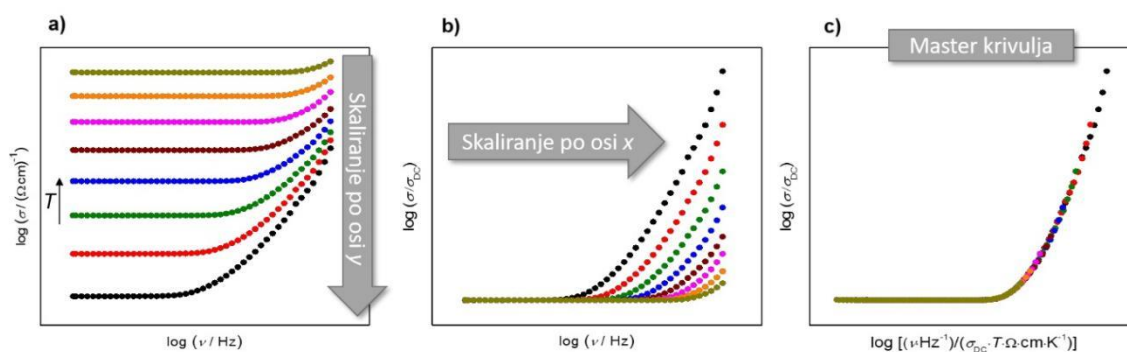
Osim polukružnice koja odgovara električnom odazivu volumena uzorka, impedancijski spektar može sadržavati dodatne polukružnice i/ili "repove". Spektri s nekoliko polukružnica ukazuju na više doprinosa električnoj provodnosti, dok "rep" ukazuje na efekt elektrodne polarizacije. Naime, prilikom mjerenja u uzorcima može doći do nakupljanja iona na metalnoj elektrodi, što se očituje naglim porastom impedancije odnosno nastajanjem "repa" pri niskim frekvencijama. U tom slučaju se spektri modeliraju paralelnim spojem R-CPE kruga koji opisuje otpor i kapacitet uzorka, te serijski spojenim CPE elementom koji opisuje nisko-frekvencijski "rep".

2.5.1.2. Spektri električne provodnosti

Rezultati mjerenja električne provodnosti najčešće se prikazuju kao ovisnost logaritma realne provodnosti o logaritmu frekvencije. Spektri se mogu podijeliti na dva karakteristična područja, a to su frekvencijski neovisno područje (*plateau*) i frekvencijski ovisno područje (slika 14a). Vrijednosti *plateau*-a odgovaraju vrijednostima istosmjerne provodnosti (σ_{DC}) koja je rezultat prijenosa nositelja naboja kroz daleki doseg. DC (engl. *direct current*) provodnost se najčešće uočava na nižim frekvencijama, dok se pri višim frekvencijama javlja disperzija provodnosti. Disperzija provodnosti očituje se kao nagli porast provodnosti s povećanjem frekvencije, te odgovara izmjeničnoj (AC - engl. *alternating current*) provodnosti. AC provodnost odražava lokalizirano gibanje nositelja naboja kratkog dosega. Frekvencija prijelaza (engl. *crossover frequency*) između *plateau*-a i disperzije provodnosti pomiče se prema višim vrijednostima s porastom temperature. Općenito s porastom temperature raste pokretljivost nositelja naboja, a posljedično i DC odnosno AC provodnost. Analizom promjena provodnosti s frekvencijom moguće je razdvojiti različite doprinose ukupnoj provodnosti i razumjeti mehanizme transporta u materijalu.^[43]

2.5.1.2.1. Summerfieldovo skaliranje

Uvid u prijenos nositelja naboja u mješovitim ionsko-polaronskim sustavima moguće je dobiti ispitivanjem svojstava skaliranja njihovih spektara provodnosti. Primjenom odgovarajućeg postupka skaliranja, pojedinačne izoterme provodnosti pokušavaju se superponirati kako bi se stvorila *master* krivulja (engl. *conductivity master curve*). Za konstruiranje *master* krivulje provodnosti, frekvencijska x-os i os vodljivosti (y-os) moraju biti skalirane odgovarajućim faktorima skaliranja. Najčešće se koristi Summerfieldovo skaliranje^[44] u kojem je umnožak $\sigma_{DC} \cdot T$ faktor skaliranja za frekvencijsku os, dok je istosmjerna provodnost, σ_{DC} , faktor skaliranja za os vodljivosti. Pri tome se dobiva graf ovisnosti $\log(\sigma'/\sigma_{DC})$ o $\log(\nu/T \times \sigma_{DC})$ koji je prikazan na slici 14.c.



Slika 14. Postupak skaliranja spektara provodnosti (a) po osi y, (b) po osi x. (c) Uspješno konstruirana *master* krivulja provodnosti.

Kada je skaliranje uspješno, potvrđuje se načelo vremensko-temperaturnog preklapanja (engl. *time-temperature superposition*, TTS), što znači da se mehanizam vodljivosti proučavanog materijala ne mijenja s temperaturom. Također ukazuje na to da je električna provodnost posljedica transporta dominantno jedne vrste nositelja naboja, a ne mješavine različitih vrsta, tj. iona i polarona budući da je njihov transport različito termički aktiviran.^[45]

2.5.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je analitička metoda koja se temelji na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja kroz njegovu interakciju s vibrirajućim molekulama. Ona omogućuje identifikaciju kemijskog sastava i proučavanje kemijske strukture materijala. Kada snop monokromatske svjetlosti stupa u interakciju s molekulom, ona se privremeno podiže na višu energetska razinu koja se naziva virtualno ili pobuđeno stanje. Molekula se nakon 10^{-14} s vraća u niže energetska stanje tako što emitira foton. Većina molekula vraća se na svoju izvornu vibracijsku razinu, zbog čega su energije upadnog i raspršenog fotona jednake. Ovaj proces elastičnog raspršenja fotona poznat je kao Rayleighovo raspršenje. Ipak, mali dio molekula doživljava promjenu u vibracijskim razinama što rezultira različitim energijama upadnog i raspršenog fotona. Dolazi do neelastičnog Ramanovog raspršenja te se razlikuju dvije vrste:

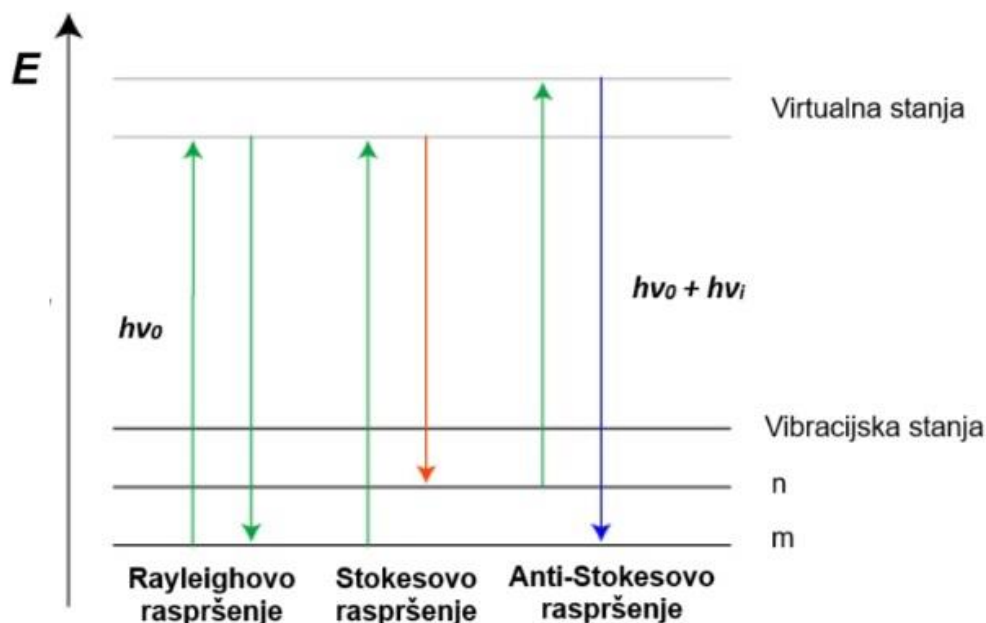
1) Stokesovo raspršenje

- Molekula počinje u osnovnom vibracijskom stanju (m)
- Molekula se vraća u više vibracijsko stanje (n) nego što je izvorno imala
- Foton odlazi s energijom $h\nu_0 - h\nu_i$
 - raspršeni foton ima energiju manju od upadnog fotona

2) Anti-Stokesovo raspršenje

- Molekula počinje u višem vibracijskom stanju (n)
- Molekula se vraća u niže vibracijsko stanje (m) nego što je izvorno imala
- Foton odlazi s energijom $h\nu_0 + h\nu_i$
 - raspršeni foton ima energiju veću od upadnog fotona

Prikaz različitih načina raspršenja nalazi se na slici 15.



Slika 15. Shematski prikaz dijagrama Ramanova (Stokesovo, anti-Stokesovo) i Rayleighova raspršenja^[46]

Vibracije molekula dijele se na vibracije istezanja (simetrične i asimetrične) prilikom kojih dolazi do promjene duljine veze, te vibracije savijanja prilikom kojih dolazi do promjene kuta između veza. Da bi određeni vibracijski mod bio vidljiv u Ramanovom spektru, tijekom vibracije mora doći do promjene polarizabilnosti elektronskog oblaka oko molekule.^[47] Ramanov spektar prikazuje ovisnost intenziteta o Ramanovom pomaku (valnom broju) koji odgovara razlici frekvencije upadnog i raspršenog fotona. Za kvalitativnu analizu uzorka određuju se pomaci vrpce, dok se za kvantitativnu analizu prati intenzitet vrpce.

Zbog strukturne neuređenosti, stakla pokazuju široke difuzne vrpce u Ramanovom spektru koje se međusobno preklapaju te se analiza temelji na dekonvoluciji spektra. Spektri fosfatnih stakala sadrže vrpce u različitim frekvencijskim područjima koje odgovaraju vibracijama P–O veza u fosfatnom tetraedru^[13], a dijele se na:

- a) simetrično i asimetrično istezanje nepremošćujućih P-O^- ili terminalnih P=O veza, $\nu(\text{P-O}^-)$ ili $\nu(\text{P=O})$ u Q^n fosfatnim jedinicama, u području od 1000-1400 cm^{-1}
- b) simetrično i asimetrično istezanje premošćujućih P-O-P veza, $\nu(\text{P-O-P})$ u Q^1 , Q^2 i Q^3 jedinicama, u području od 620-820 cm^{-1}
- c) vibracije savijanja fosfatnih tetraedara $\delta(\text{P-O})$, u području ispod 600 cm^{-1}

Na temelju pomaka Ramanovih vrpca i promjene njihovog intenziteta s promjenom sastava fosfatnog stakla dobiju se informacije o stupnju depolimerizacije fosfatne mreže te ugradnje drugih strukturnih jedinica u strukturu stakla.

2.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom

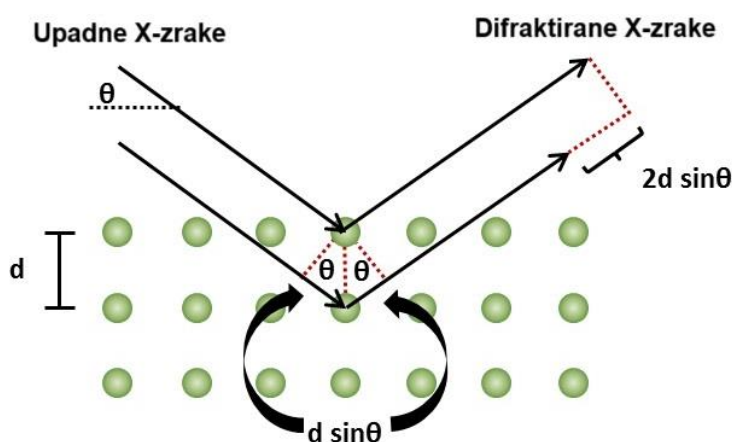
Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) može se koristiti zajedno s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) za istraživanje morfologije i određivanje kemijskog sastava materijala. Pri tome se snop elektrona visoke energije usmjerava na uzorak te dolazi do ionizacije atoma u uzorku i izbacivanja elektrona iz unutarnjih ljuski atoma. Kako elektroni iz vanjskih ljuski (više energije) popunjavaju nastale šupljine, oslobađa se energija u obliku karakterističnih rendgenskih zraka. Svaki kemijski element emitira rendgenske zrake na jedinstvenim energijskim razinama koje su karakteristične za njegov atomski broj. EDS detektori bilježe intenzitet i energiju rendgenskih zraka koje se generiraju kako bi se utvrdilo od kojeg elementa dolazi i kolika je njegova količina. Računalni softver analizira energijski spektar i daje informacije o prisutnim elementima te može izraditi elementne mape (distribucija elemenata u uzorku).^[48]

2.5.4. Diferencijalna termička analiza

Diferencijalna termička analiza (engl. *Differential Thermal Analysis*, DTA) je metoda koja se koristi za proučavanje temperaturnih promjena u materijalima tijekom zagrijavanja ili hlađenja. Osnovni princip je podvrgavanje uzorka i inertnog referentnog materijala istom temperaturnom tretmanu, pri čemu se bilježe razlike u temperaturi između njih. Te temperaturne razlike ukazuju na endotermne ili egzotermne procese u uzorku, koje DTA snima u obliku karakterističnih signala na grafu ovisnosti toplinskog toka (dQ/dt) o temperaturi. DTA je ključna metoda za karakterizaciju stakala jer omogućuje praćenje faznih prijelaza, poput staklastog prijelaza (endoterman proces), kristalizacije (egzoterman proces) i taljenja (endoterman proces).^[49]

2.5.5. Difrakcija rendgenskih zraka

Difrakcija rendgenskih zraka (engl. *X-ray Diffraction*, XRD) je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju kristalnih materijala i proučavanje njihove kristalne strukture. Osnovni princip je da rendgenske zrake prolaze kroz kristalnu rešetku, pri čemu se reflektiraju pod određenim kutom, ovisno o rasporedu atoma unutar kristala. Ova metoda temelji se na Braggovoj jednadžbi $n\lambda = 2d\sin\theta$, gdje je n cijeli broj, d međuplošni razmak atoma, a θ upadni kut rendgenske zrake. Kada je ova jednadžba zadovoljena tj. kada se putovi koji dvije zrake prijeđu razlikuju za cjelobrojni višekratnik valne duljine, dolazi do konstruktivne interferencije. Slika 16. shematski je prikaz difrakcije rendgenskog zračenja.



Slika 16. Shematski prikaz difrakcije rendgenskog zračenja^[50]

Svaki kristalni materijal ima karakteristični skup d-razmaka koji zajedno s odgovarajućim intenzitetima difraktiranih X-zraka daje jedinstveni difraktogram, što omogućuje njegovu identifikaciju.^[51] S obzirom da stakla nemaju periodičnu i pravilnu strukturu, ona se ne mogu identificirati XRD metodom. U ovom radu je XRD, točnije rendgenska difrakcija u praškastom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) korištena samo da bi se potvrdila amorfnost stakala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava stakla

Pripravljene su dvije serije fosfatnih stakala s općom formulom $30A_2O-xFe_2O_3-(30-x)WO_3-40P_2O_5$, u kojima je $A_2O = Li_2O$ i Na_2O , a x množinski udio u rasponu 0–30% s međukorakom 10%. Stakla su pripravljena klasičnom metodom naglog hlađenja taline, pri čemu su korištene kemikalije Na_2CO_3/Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , WO_3 i $NH_4H_2PO_4$. Smjesa homogeniziranih početnih kemikalija odgovarajućih odvaga taljena je na zraku u platinskom lončiću pri temperaturi između 1000 i 1100 °C. Nakon toga talina je izlivena na prethodno zagrijanu bakrenu ploču i u čelični kalup (na temperaturi ispod T_g) te ostavljena da se ohladi do sobne temperature. Dobivena su stakla tamnoplave do crne boje koja su u radu označena prema sastavu odnosno seriji kojoj pripadaju te množinskom udjelu Fe_2O_3 . Primjerice, oznaka Na-10Fe odgovara staklu koje sadrži Na_2O i 10% množinskog udjela Fe_2O_3 . Za smanjenje mehaničke napetosti stakala, nakon hlađenja do sobne temperature, provedeno je 24-satno aniliranje stakala u peći na 150 °C.

U tablicama 4 i 5 prikazan je ciljani sastav fosfatnih stakala s odgovarajućim skraćenim nazivima.

Tablica 4. Ciljani sastavi fosfatnih stakala Na-serije

Staklo	Ciljani sastav / % množinskog udjela			
	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	WO ₃	P ₂ O ₅
Na-0Fe	30	0	30	40
Na-10Fe	30	10	20	40
Na-20Fe	30	20	10	40
Na-30Fe	30	30	0	40

Tablica 5. Ciljani sastavi fosfatnih stakala Li-serije

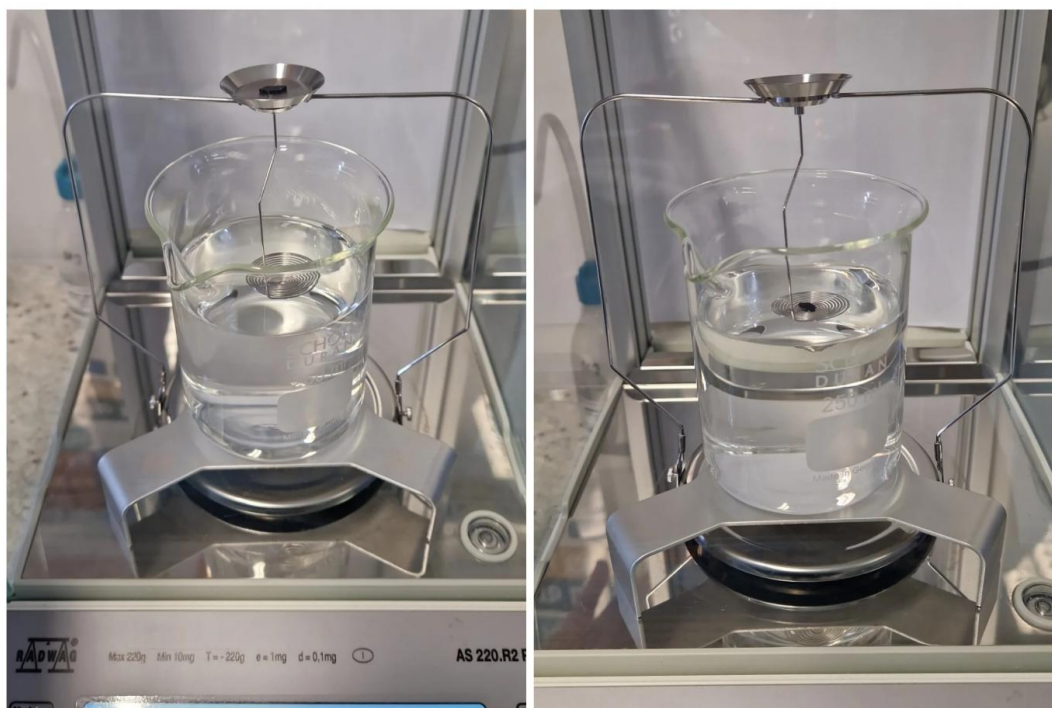
Staklo	Ciljani sastav / % množinskog udjela			
	Li ₂ O	Fe ₂ O ₃	WO ₃	P ₂ O ₅
Li-0Fe	30	0	30	40
Li-10Fe	30	10	20	40
Li-20Fe	30	20	10	40
Li-30Fe	30	30	0	40

3.2. Određivanje sastava

Morfologija svih stakala i kemijski sastav uzoraka koji sadrže Na₂O istraženi su pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) opremljenim detektorom energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS). Mjerenja su provedena na Zavodu za kemiju materijala (IRB) na mikroskopu JEOL JSM-7000F.

3.3. Određivanje gustoće

Za određivanje gustoće korištena je Arhimedova metoda. Na slici 17 prikazano je mjerenje mase stakla na zraku i mase stakla u etanolu. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.



Slika 17. Mjerenje mase stakla na zraku (lijevo) i mase stakla u etanolu (desno)

Pitanje: Jeste li sigurno koristili etanol, a ne deioniziranu vodu. Pitam zbog velike količine tekućine

3.4. Termička analiza

Termička svojstva stakla ispitana su metodom diferencijalne termičke analize (DTA). Pri tome je korišten uređaj Mettler TG 50 s Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Za ispitivanje je 30 mg praškastog uzorka stakla stavljeno u otvoreni platinski lončić i zagrijavano brzinom od $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ u čistom kisiku, od sobne temperature do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rezultati su analizirani primjenom softvera Mettler STARe 9.01. Iz DTA krivulja određene su temperature staklišta, T_g , stakala.

3.5. Strukturna analiza

Provjera amorfности stakala provedena je difrakcijom rendgenskih zraka u praškastom uzorku (engl. powder X-ray diffraction, PXRD) na difraktometru Bruker D8 Discover s LYNXEYE XE-T detektorom. Uzorci su usitnjeni u tarioniku te u tankom sloju naneseni na nosač od silicija. Rendgenska cijev s bakrenom katodom ($\lambda(K_{\alpha1}) = 1,54056 \text{ \AA}$; $(K_{\alpha2}) = 1,54439 \text{ \AA}$) korištena je kao izvor zračenja. Difraktogrami su snimani u koraku $0,02^\circ$ s vremenom prikupljanja podataka od 1 s u području 2θ vrijednosti $15^\circ - 40^\circ$. Mjerenje je provedeno na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Za uzorak kod kojeg je utvrđena djelomična kristalizacija (Li-30Fe), identifikacija kristalnih faza provedna je pretraživanjem baze kristalnih struktura *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, FIZ Karlsruhe).

Ramanovi spektri snimani su Horiba-Jobin Yvon T64000 spektrometrom pri sobnoj temperaturi na Zavodu za fiziku materijala (IRB). Kao izvor zračenja korišten je Nd:YAG laser valne duljine 532 nm i snage 17 mW. Spektri su snimani u području $50 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ uz razlučivost od $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Dobiveni Ramanovi spektri analizirani su u programu Origin9 koristeći Peak Fit modul.

3.6. Električna mjerenja

Električna karakterizacija stakala provedena je u Laboratoriju za funkcionalne materijale Zavoda za kemiju materijala (IRB).

3.6.1. Priprava uzoraka za električna mjerenja

Nanos zlatnih elektroda na staklo prije ispitivanja pomoću impedancijske spektroskopije (IS) ima nekoliko važnih funkcija koje doprinose točnosti i pouzdanosti rezultata. Visoka električna vodljivost zlata omogućava precizan prijenos električnog signala iz IS uređaja kroz elektrode do stakla. To osigurava minimalne gubitke struje na elektrodi i preciznija mjerenja električnih svojstava samog stakla, a ne kontaktnog otpora između elektroda i stakla. Uz to, zlato je kemijski inertan materijal što znači da neće reagirati s uzorkom stakla ili okolnim medijem tijekom mjerenja.

Pomoću magnetrona, *Sputter coater* SC7620, na obje je strane uzorka u obliku diska nanosena zlatna elektroda. Uređaj (slika 18) radi na principu plazme, odnosno električki nabijenog plina argona čiji ioni bombardiraju zlatnu metu uslijed čega atomi zlata bivaju raspršeni na površinu uzorka. Pri tome je korištena struja plazme između 10 i 20 mA te tlak između $6 \cdot 10^{-2}$ i $8 \cdot 10^{-2}$ mbar. Debljine diskova uzoraka izmjerene su mikrometrom.



Slika 18. Uređaj za nanošenje zlatnih elektroda *Sputter coater* SC7620

3.6.2. Impedancijska spektroskopija

Za mjerenje električnih svojstava uzorak je postavljen u ćeliju između dviju elektroda. Osim navedene ćelije, sustav za mjerenje sadrži analizator impedancije (Novocontrol Alpha – AN analyser), kriostat sustava za kontrolu temperature (Novocontrol Novocool) te računalo sa softverskim paketom za kontrolu i analizu podataka Novocontrol WinDETA 5.65. (slika 19). Kao što je objašnjeno u poglavlju 2.5.1., uređaj mjeri imaginarnu $Z''(\omega)$ i realnu $Z'(\omega)$ komponentu impedancije.

Uzorci stakala mjereni su u atmosferi dušika u širokom frekvencijskom području od 10^{-2} do 10^6 Hz te u temperaturnom području od -30 °C do 240 °C s korakom od 30 °C ($\pm 0,2$ °C). Pri tome je svaki uzorak izmjereno izotermalno tj. u cijelom frekvencijskom području na određenoj temperaturi.

Iz dobivene vrijednosti kompleksne impedancije, Z^* , i geometrije uzorka, softverskim programom Novocontrol WinDETA 5.65., izračunate su vrijednosti realne i imaginarne komponente električne provodnosti prema jednadžbi (19).

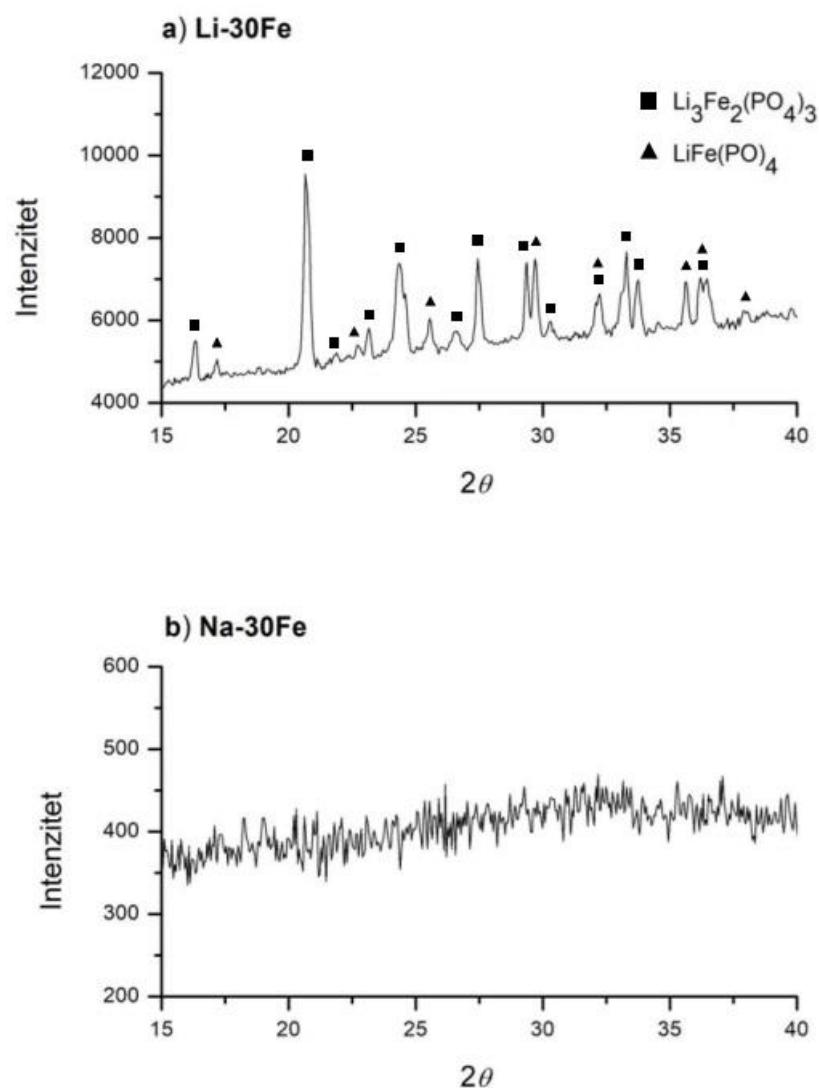


Slika 19. Sustav za impedancijsku spektroskopiju

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Struktura i morfologija uzoraka

Primjenom PXRD metode utvrđena je amorfnost strukture svih uzoraka osim Li-30Fe koje je pokazalo tragove djelomične kristalizacije. Difraktoqram uzorka Li-30Fe (slika 20.a) sadrži difrakcijske maksimume koji ukazuju na prisutnost $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$.



Slika 20. Difraktogram a) djelomično kristaliziranog stakla Li-30Fe b) potpuno amornog stakla Na-30Fe

Obje ortofosfatne kristalne strukture imaju veliki potencijal kao katodni materijali za sljedeću generaciju punjivih litij-ionskih baterija.^[52,53] Trenutačno je glavni katodni materijal LiCoO_2 koji je nestabilan i može čak eksplodirati. Kobalt je štetan za okoliš i ljudska bića te su njegovi globalni izvori ograničeni. Ruffo i sur.^[53] su u proučavanju $\text{LiFe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{PO}_4$ katoda dokazali da već mali udio željeza uzrokuje visoku elektronsku vodljivost u ovim materijalima, stoga spontana kristalizacija $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{LiFe}(\text{PO}_4)_4$ faza u Li-30Fe staklu predstavlja dobar orijentir za daljnji razvoj ovog materijala u

smjeru priprave novih staklo-keramika za elektrode. S obzirom da je $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dominantnija kristalna faza (difrakcijski maksimumi su znatno intenzivniji) od $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$, ona je jasno vidljiva i na Ramanovom spektru uzorka Li-30Fe (vidi poglavlje 4.3.).

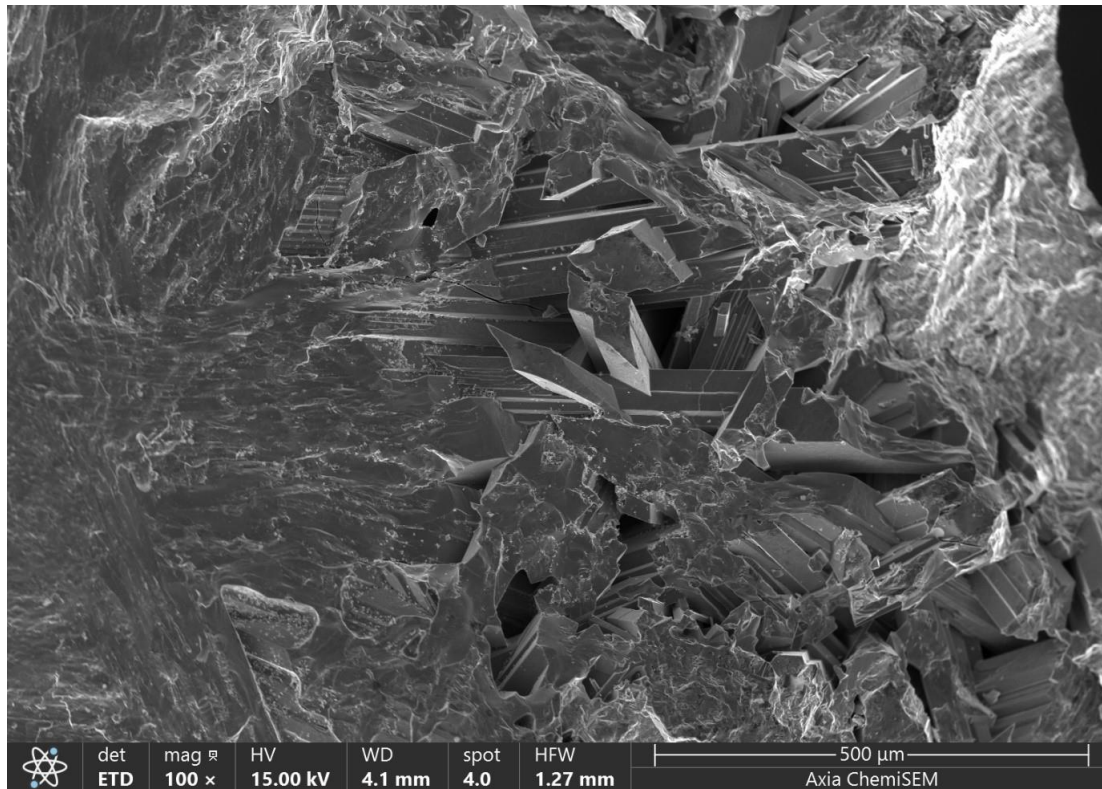
Za ostale uzorke dobiveni su difraktogrami s difuzno raspršenim širokim signalom. Primjer je uzorak Na-30Fe koji kao potpuno amorfni materijal nema periodični kristalni raspored, zbog čega na difraktogramu nisu prisutni difrakcijski maksimumi (slika 20.b).

Potpuno amorfno i djelomično kristalizirano staklo morfološki se značajno razlikuju ako se promatraju i vizualno. Potpuno amorfno staklo je glatko i ima visok sjaj, dok djelomično kristalizirano staklo ima mutan, matiran izgled s manje glatkom površinom. Razlike u njihovom izgledu mogu se jasno uočiti na slici 21. Zbog prisutnosti različitih kristalnih faza koje apsorbiraju ili reflektiraju svjetlost na specifične načine, na uzorku Li-30Fe pojavljuju se nijanse te je vidljiva zrnasta struktura.



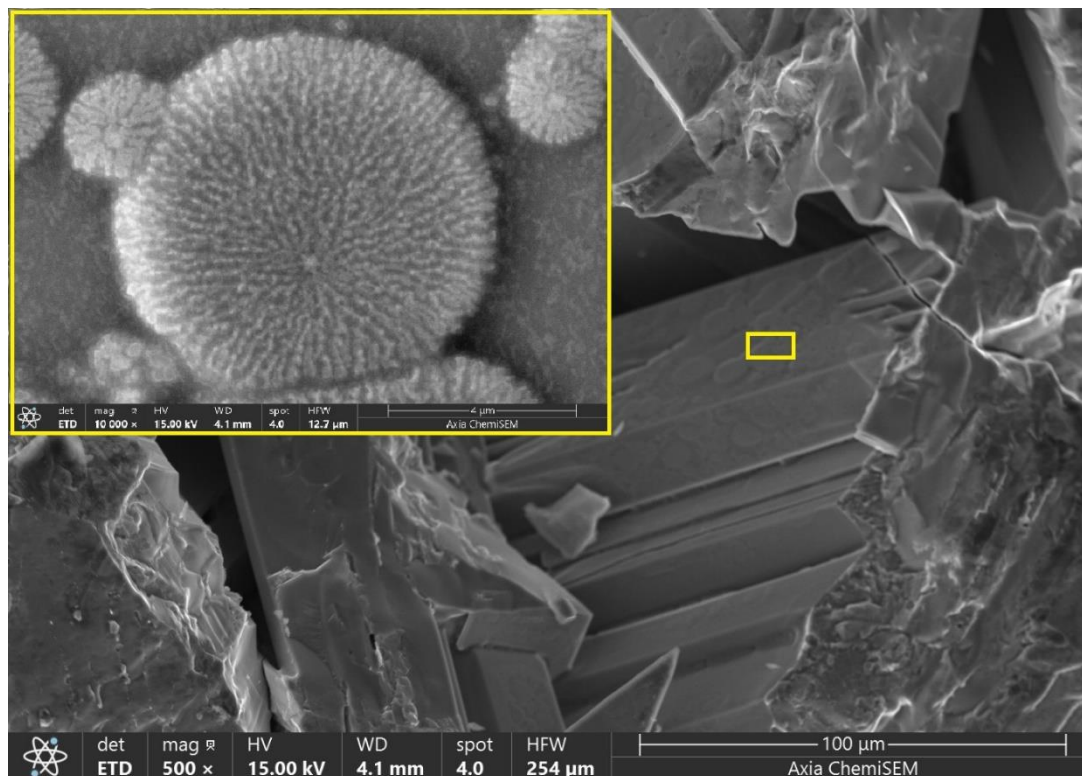
Slika 21. Djelomično kristalizirano staklo Li-30Fe (gore) i potpuno amorfno staklo Na-30Fe (dolje)

Pomoću pretražne elektronske mikroskopije dobivena je morfološka slika presjeka uzorka Li-30Fe (slika 22) na kojoj su jasno vidljivi kristaliti u obliku štapića. Oni izrastaju iz faze koja se može pripisati preostaloj staklenoj matrici (amorfnoj fazi) jer nema jasnu morfologiju.



Slika 22. Morfologija presjeka uzorka Li-30Fe pri povećanju od 100 x

Pri većem se povećanju (slika 23) na površini kristalita mogu uočiti "cvjetići", a upravo literatura potvrđuje da na taj način kristalizira $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$.^[54] Prema tome, prethodno navedeni kristaliti u obliku štapića pripadaju fazi $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ te se može potvrditi da je ona dominantnija.



Slika 23. Morfologija uzorka Li-30Fe pri povećanju od 500 x i 10000 x (žuti pravokutnik)

Kod potpuno amorfnih stakala se na morfološkoj slici ne opažaju mikrostrukturne karakteristike (slika 24).



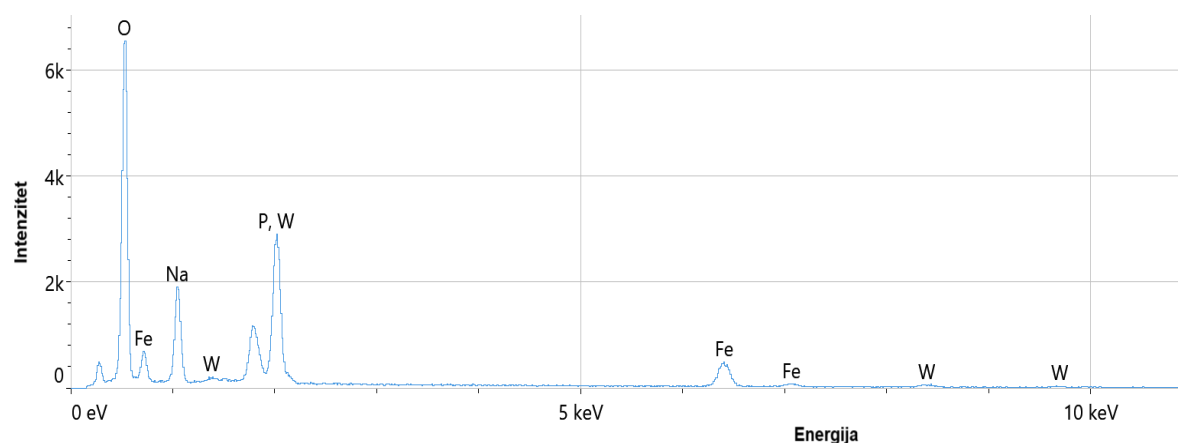
Slika 24. Morfološka slika i elementna mapa stakla Na-20Fe

4.2. Kemijski sastav stakala

Točan sastav stakala Na-serije, koji je određen SEM-EDS metodom, prikazan je u tablici 6. Odstupanje točnog od ciljanog sastava relativno je malo i iznosi do maksimalno $\pm 2,5$ % množinskog udjela za sve okside osim za Na_2O u staklu Na-10Fe koji pokazuje odstupanje od 4,6 %. Na slici 25 nalazi se primjer dobivenog EDS spektra.

Tablica 6. Usporedba točnog i ciljanog sastava stakala iz Na-serije

Staklo	Točni sastav (ciljani sastav) / % množinskog udjela			
	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	WO ₃	P ₂ O ₅
Na-0Fe	29,8 (30)	0	32,3 (30)	37,8 (40)
Na-10Fe	34,6 (30)	8,80 (10)	19,3 (20)	37,5 (40)
Na-20Fe	31,7 (30)	19,3 (20)	11,4 (10)	37,6 (40)
Na-30Fe	32,3 (30)	30,1 (30)	0	37,5 (40)

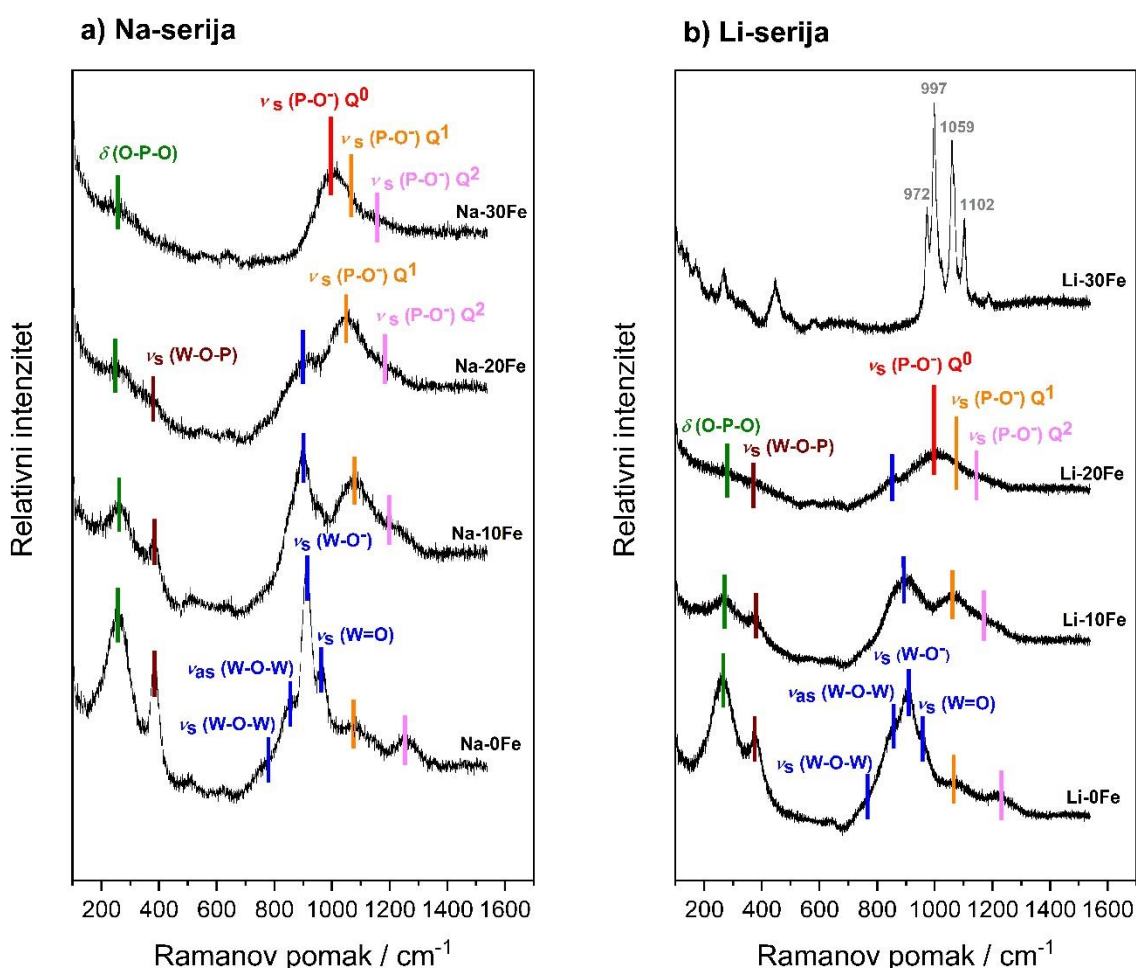


Slika 25. EDS spektar uzorka Na-20Fe

Kemijski sastav stakala koja sadrže Li₂O nije određivan EDS-om jer je energija X-zraka koje emitira litij premala da bi se mogla detektirati ovom metodom. Međutim, prema zadovoljavajućim rezultatima stakala iz Na-serije može se zaključiti da su pripravljena stakla s Li₂O također približno ciljanog sastava.

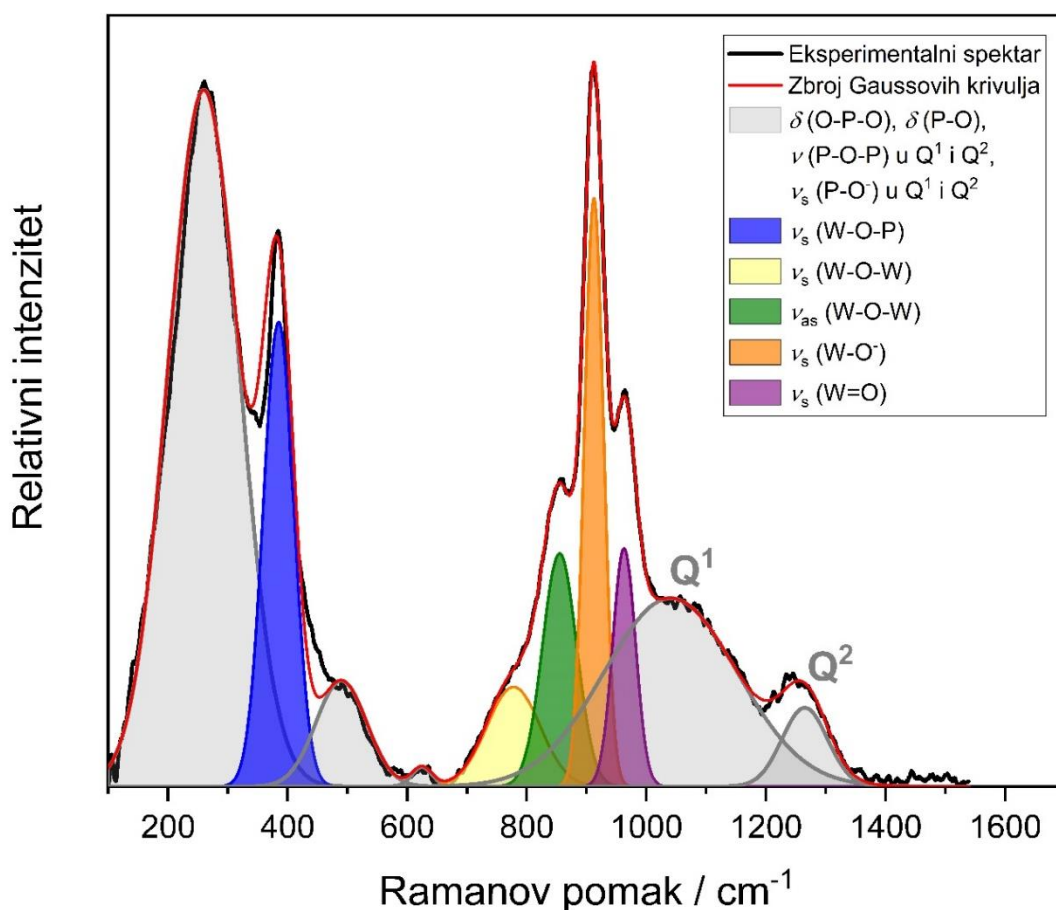
4.3. Struktura fosfatne mreže stakala

Struktura fosfatne mreže istraživanih stakala analizirana je Ramanovom spektroskopijom. U dobivenim Ramanovim spektrima (slika 26) dominiraju široke difuzne vrpce specifične za stakleni materijal. Iznimka je djelomično kristalizirani uzorak Li-30Fe čiji spektar sadrži uže intenzivne vrpce koje vrlo precizno (i intenzitetom i Ramanovim pomakom) odgovaraju vrpcoma PO_4 vibracija kod kristalne faze $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.^[55] Time je dokazano da je dominantna kristalna faza u ovom uzorku $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, što se također slaže s rezultatima difrakcije rendgenskog zračenja.



Slika 26. Ramanovi spektri uzoraka Na-serije i Li-serije s označenim odgovarajućim vrpcoma

Kako bi se precizno odredile vrpce i njihovi pomaci, provedena je dekonvolucija spektara primjenom nelinearne metode najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpce Gaussovom funkcijom. Na slici 27 prikazani su rezultati dekonvolucije Ramanovog spektra za uzorak Na-0Fe, gdje su različitim bojama označene odgovarajuće vrpce. Crvena krivulja, koja predstavlja zbroj svih Gaussovih krivulja, pokazuje dobro preklapanje s eksperimentalnim spektrom (crna krivulja).



Slika 27. Dekonvoluirani Ramanov spektar za staklo Na-0Fe

Na ovaj su način analizirani Ramanovi spektri svih istraživanih stakala, a rezultati dekonvolucije njihovih spektara nalaze se u Prilogu. Kod Ramanovog spektra djelomično kristaliziranog Li-30Fe uzorka nije provedena dekonvolucija zbog prisustva razlučenih vrpce. Asignacija Ramanovih vrpce temelji se na literaturnim podacima^[1,13,56-60] te je prikazana u tablici 7.

Tablica 7. Određena područja maksimuma vrpce i odgovarajući vibracijski modovi

Ramanov pomak / cm^{-1}	Vibracijski mod
240-290	$\delta(\text{O-P-O})$
365-385	$\nu_s (\text{W-O-P})$
430-580	$\delta (\text{P-O})$
620-650	$\nu_s (\text{P-O-P}) Q^2$
720-780	$\nu_s (\text{P-O-P}) Q^1, \nu_s (\text{W-O-W})$
850-860	$\nu_{as} (\text{W-O-W})$
910	$\nu_s (\text{W-O}^-)$
950-970	$\nu_s (\text{W=O})$
990-1010	$\nu_s (\text{P-O}^-) Q^0$
1040-1070	$\nu_s (\text{P-O}^-) Q^1$
1130-1270	$\nu_s (\text{P-O}^-) Q^2$

Vrpce u području 240-290 i 430-580 cm^{-1} posljedica su savijanja O-P-O odnosno P-O veza te odgovaraju kolektivnim vibracijama mreže stakla. U području 620-650 cm^{-1} nalaze se slabe vrpce koje odgovaraju simetričnom istezanju P-O-P veza u metafosfatnim (Q^2), dok vrpce u području 720-760 cm^{-1} odgovaraju simetričnom istezanju P-O-P veza u pirofosfatnim (Q^1) jedinicama. Općenito, vrpce u rasponu od 1000-1400 cm^{-1} nastaju zbog simetričnog i asimetričnog istezanja nepremošćujućih P-O⁻ veza ili terminalnih P=O veza u fosfatnim jedinicama. U dobivenim spektrima na pomacima 1300-1350 cm^{-1} nisu prisutne vrpce koje odgovaraju istezanju P=O veza, što potvrđuje odsutnost ultrafosfatnih (Q^3) jedinica u ispitivanim staklima.^[1,13,56]

Prema vrpce pri ~380 cm^{-1} , koja odgovara vibraciji P-O-W veze, jasno je da se volframatne jedinice ugrađuju u fosfatnu mrežu. Očekivano, intenzitet te vrpce opada s povećanjem udjela Fe₂O₃, odnosno smanjenjem udjela WO₃, za obje serije stakala. Na spektrima uzoraka Na-0Fe i Li-0Fe u području 800-1000 cm^{-1} dominira triplet vibracijskih vrpce. Vrpce pri ~855, ~910 i ~963 cm^{-1} redom odgovaraju asimetričnom istezanju premošćujućih W-O-W veza, simetričnom istezanju nepremošćujućih W-O⁻ veza te simetričnom istezanju W=O veza u WO₆ oktaedru.

Također se u području $760\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ javlja vrpca koja se pripisuje simetričnom istezanju premošćujućih W-O-W veza. Ta vrpca, kao i vrpca na 855 cm^{-1} , ukazuje na međusobno povezivanje volframatnih jedinica u mreži stakla. Navedeno je u dobrom slaganju s literaturom prema kojoj volfram u fosfatnom staklu ima snažnu tendenciju klasteriranja.^[57-59]

Vibracije veza volfram-kisik pokazuju znatno jače raspršenje od veza fosfor-kisik zbog čega je identifikacija fosfatnih jedinica u ovim staklima otežana. Međutim, primjenom dekonvolucije određena je vrpca s maksimumom u području $1130\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ koja odgovara istezanju P-O⁻ veza u metafosfatnim (Q²) jedinicama. Kroz obje serije stakala navedena vrpca iščezava, što ukazuje na postepenu depolimerizaciju metafosfatnih lanaca. Također su prisutne vrpce u području $1040\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju istezanju P-O⁻ veza u pirofosfatnim (Q¹) jedinicama. Njezin intenzitet pak raste s dodatkom 10 % množinskog udjela Fe₂O₃, što znači da se povećava broj Q¹ jedinica. Naposljetku je kod uzorka Na-30Fe dominantna vrpca na 998 cm^{-1} koja se odnosi na ortofosfatne (Q⁰) jedinice, dok je intenzitet vrpce koje odgovaraju pirofosfatnim i metafosfatnim jedinicama mali. Navedeno ukazuje na depolimerizaciju pirofosfatnih jedinica. Tako su Es-Soufi i sur.^[60] u istraživanju 20Li₂O-(50-x)Li₂WO₄-xFe₂O₃-30P₂O₅ stakala dokazali da se s povećanjem množinskog udjela Fe₂O₃ povećava broj veza P-O-Fe, a smanjuje broj premošćujućih kisika odnosno veza P-O-P. S time se fosfatna mreža također mijenja od lančane metafosfatne strukture preko dimernog pirofosfata do strukture sačinjene od izoliranih monomernih ortofosfatnih jedinica.

Važno je usporediti spektre krajnjih uzoraka Na-0Fe i Na-30Fe te Li-0Fe i Li-30Fe. U uzorcima s 30 mol% WO₃ prisutne su metafosfatne i pirofosfatne jedinice, dok su u uzorku s 30 mol% Fe₂O₃ prisutne dominantno ortofosfatne jedinice. Prema tome se može zaključiti da se volfram i željezo različito ugrađuju u fosfatnu mrežu. Dok volframove jedinice imaju tendenciju međusobnog povezivanja, željezo se jednoliko ugrađuje u fosfatnu mrežu te ju time puno jače depolimerizira. Upravo ova razlika u načinu ugradnje volframa i željeza uzrok je odstupanja od povezanosti [O]/[P] omjera i stupnja depolimerizacije fosfatne mreže. Naime, za sva stakla iz obje serije [O]/[P] omjer iznosi ≈ 4.0 uz blagu fluktuaciju zbog odstupanja od ciljanog sastava.

Ova vrijednost [O]/[P] omjera odgovara ortofosfatnoj strukturi, što je i slučaj kod Li-30Fe i Na-30Fe stakla koja ne sadrže WO_3 . Međutim, stakla Li-0Fe i Na-0Fe koja ne sadrže Fe_2O_3 imaju puno veći stupanj polimerizacije fosfatne mreže tj. metafosfatnu strukturu usprkos istom [O]/[P] odnosu. Vjerojatno objašnjenje je upravo klasteriranje volframatnih jedinica koje se primarno međusobno povezuju i time nemaju veliki utjecaj na fosfatne jedinice.

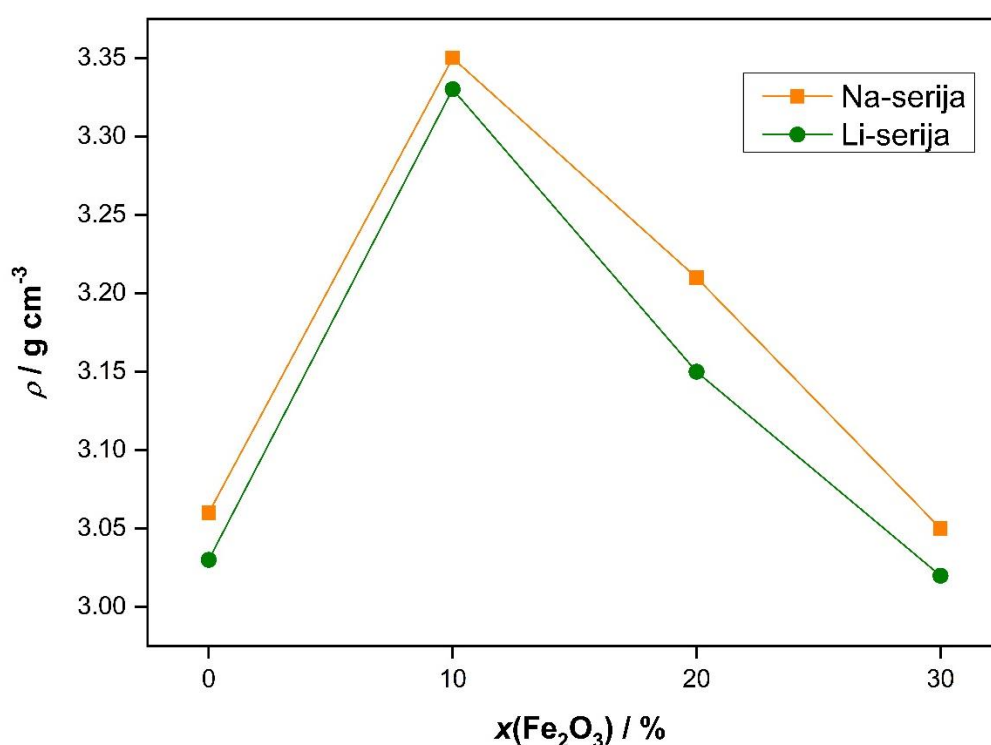
4.4. Gustoća i termička svojstva stakala

Mjerenje gustoće i temperature staklastog prijelaza (staklišta) važno je za razumijevanje ponašanja i svojstava električki vodljivih stakala. Ti parametri izravno utječu na njihovu strukturnu stabilnost, električna svojstva i funkcionalnost. Oni pomažu u razumijevanju kako staklo reagira na temperaturne promjene, kako će se ponašati u uvjetima rada, te kako optimizirati njegova svojstva za specifične primjene, kao što su baterije, senzori i elektronski uređaji. Određene gustoće stakala prikazane su u tablici 8.

Tablica 8. Određene gustoće stakala

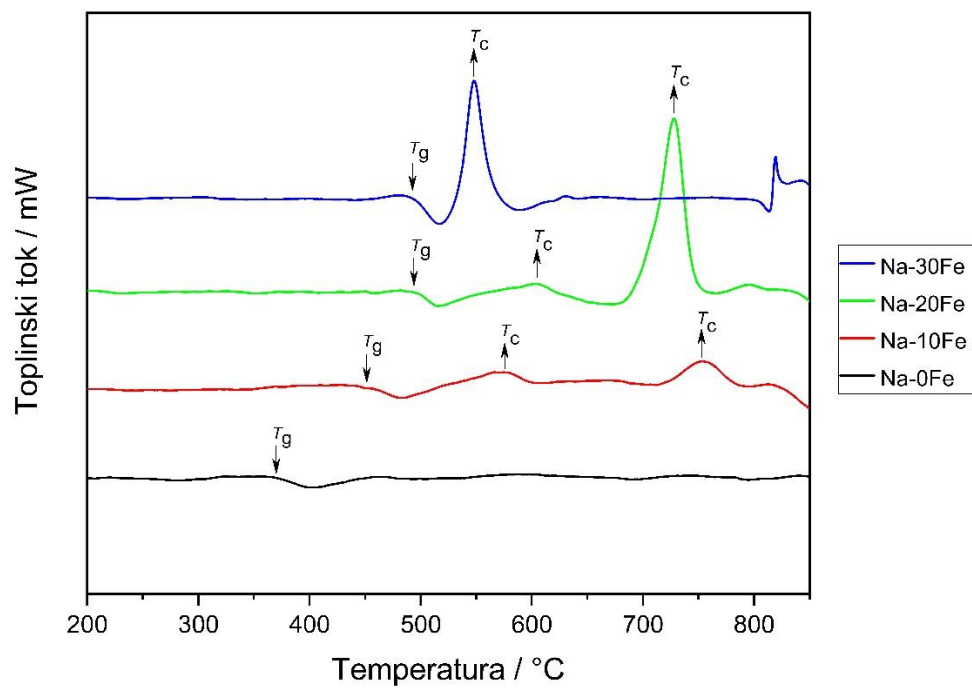
STAKLO	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
Na-0Fe	3,06
Na-10Fe	3,35
Na-20Fe	3,21
Na-30Fe	3,05
Li-0Fe	3,03
Li-10Fe	3,33
Li-20Fe	3,15
Li-30Fe	3,02

U obje serije se postepenom zamjenom WO_3 s Fe_2O_3 gustoća stakla mijenja nemonotono te pokazuje maksimum za stakla s 10% množinskog udjela Fe_2O_3 . Ovaj trend, koji je prikazan slikom 28, posljedica je dva suprotna učinka. S jedne strane, dodatak iona željeza povećava umreženost (engl. *crosslinking*) fosfatnih jedinica i time povećava gustoću, ali s druge strane Fe_2O_3 ima manju molarnu masu ($159,69 \text{ g mol}^{-1}$) od WO_3 ($231,84 \text{ g mol}^{-1}$) čime se gustoća smanjuje. Kao posljedica ova dva kompeticijska učinka, stakla Li-10Fe i Na-10Fe pokazuju najveću gustoću. Isto tako, zbog veće molarne mase Na_2O ($61,98 \text{ g mol}^{-1}$) u odnosu na Li_2O ($29,88 \text{ g mol}^{-1}$), stakla iz Na-serije imaju malo veću gustoću od stakala iz Li-serije.

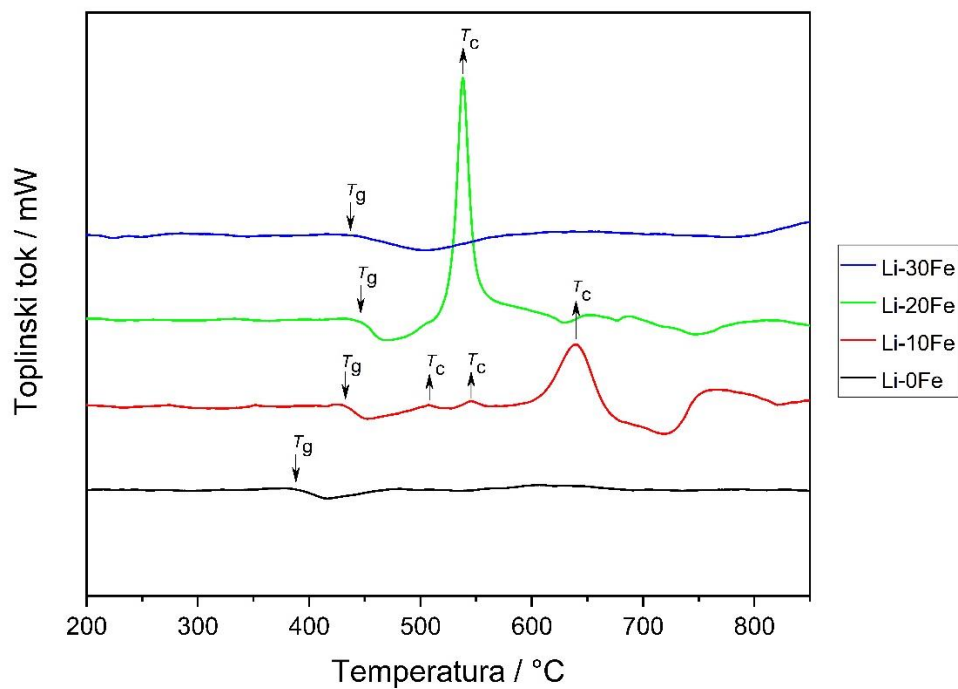


Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti gustoće stakala o množinskom udjelu Fe_2O_3 u Na-seriji i Li-seriji stakala

DTA analizom dobivene su krivulje (slika 29 i 30) iz kojih su određene temperature staklišta (T_g) sažete u tablici 9.



Slika 29. DTA krivulje uzoraka iz Na-serije stakala

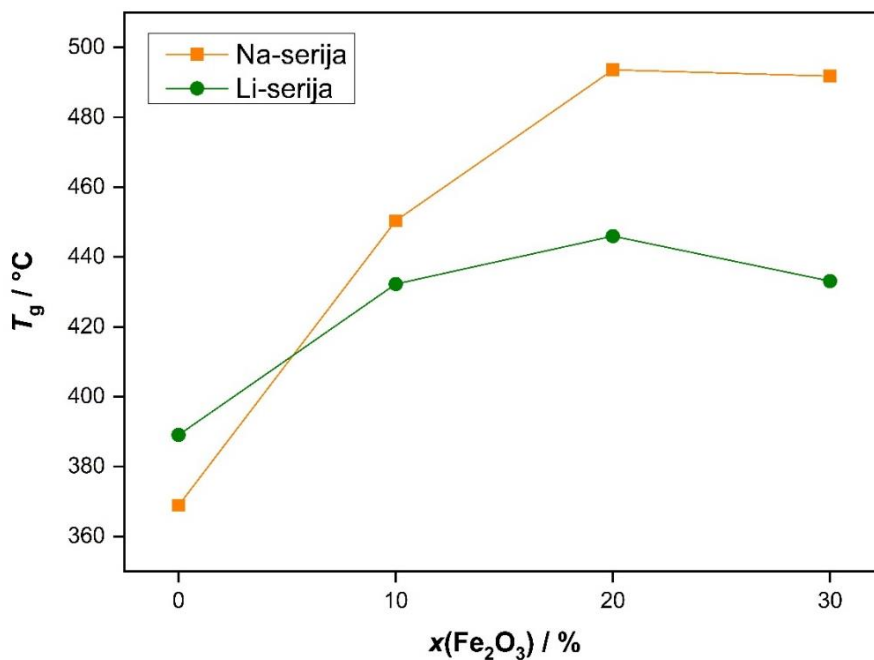


Slika 30. DTA krivulje uzoraka iz Li-serije stakala

Tablica 9. Određene temperature staklišta, T_g , stakala

STAKLO	$T_g / ^\circ\text{C}$
Na-0Fe	369
Na-10Fe	450
Na-20Fe	494
Na-30Fe	492
Li-0Fe	389
Li-10Fe	432
Li-20Fe	446
Li-30Fe	433

Prema slici 31 jasno je vidljivo da dodatak Fe_2O_3 povećava staklište uzoraka u obje serije.



Slika 31. Grafički prikaz ovisnosti temperature staklišta o množinskom udjelu Fe_2O_3 u Na-seriji i Li-seriji stakala

Porast temperature staklišta posljedica je formiranja jakih P-O-Fe veza i povećanja umreženosti fosfatnih jedinica čime se formira termički stabilnija staklena mreža.^[60] Navedeno najbolje dokazuje činjenica da je T_g vrijednost uzorka Na-30Fe, koji ne sadrži WO_3 , viša za 123 °C od T_g uzorka Na-0Fe koji sadrži 30 % množinskog udjela WO_3 . Liu i suradnici^[61] također su pokazali da povećanje udjela Fe_2O_3 dovodi do povećanja temperature staklišta $Na_2O-Fe_2O_3-P_2O_5$ stakala. Ona su termički stabilna i ne kristaliziraju poput $Li_2O-Fe_2O_3-P_2O_5$ stakala, u kojima veći udio Li_2O povećava tendenciju kristalizacije.^[62] Navedeno se može pripisati većoj jakosti električnog polja Li^+ iona u odnosu Na^+ ione, zbog čega Li_2O ima agregacijski učinak na staklenu mrežu. Ova pojava uočava se i u istraživanim staklima budući da Li-30Fe staklo djelomično kristalizira tijekom aniliranja dok Na-30Fe staklo ostaje potpuno amorfno.

Za procjenu termičke stabilnosti stakala koristi se kriterij: $\Delta T = T_c - T_g$. Više vrijednosti ovog kriterija, odnosno veća razlika između T_c (temperature kristalizacije) i T_g , odgovara većoj termičkoj stabilnosti i sposobnosti oblikovanja stakla. S porastom udjela Fe_2O_3 raste ΔT (tablica 10), što potvrđuje da dodatak Fe_2O_3 povećava termičku stabilnost stakala.

Tablica 10. Izračunate vrijednosti ΔT za odgovarajuća stakla

STAKLO	ΔT
Na-10Fe	70
Na-20Fe	88
Li-10Fe	74
Li-20Fe	92

Ipak, na DTA krivulji uzorka Na-30Fe (slika 29) vidljivo je da je temperatura kristalizacije vrlo blizu staklištu, što znači da je staklo sastava $30Na_2O-30Fe_2O_3-40P_2O_5$ termički nestabilnije od ostalih stakala te generalno sklonije kristalizaciji.

DTA krivulje nekih stakala prikazuju više egzotermnih vrhova što bi moglo značiti da u njihovoj strukturi zagrijavanjem nastaje više kristalnih faza ili da dolazi do taljenja prethodno formiranih kristala te procesa rekristalizacije. Na DTA-krivulji uzorka Li-30Fe (slika 30) kristalizacijski maksimum se slabo opaža zbog djelomične spontane kristalizacije do koje je došlo već prilikom aniliranja stakla. Staklasti prijelaz tog uzorka odnosno endotermna promjena javlja se zbog preostale amorfne faze.

4.5. Električna svojstva stakala

Električna svojstva pripremljenih stakala istražena su impedancijskom spektroskopijom, a analiza rezultata temelji se na analizi temperaturne i frekvencijske ovisnosti električne provodnosti.

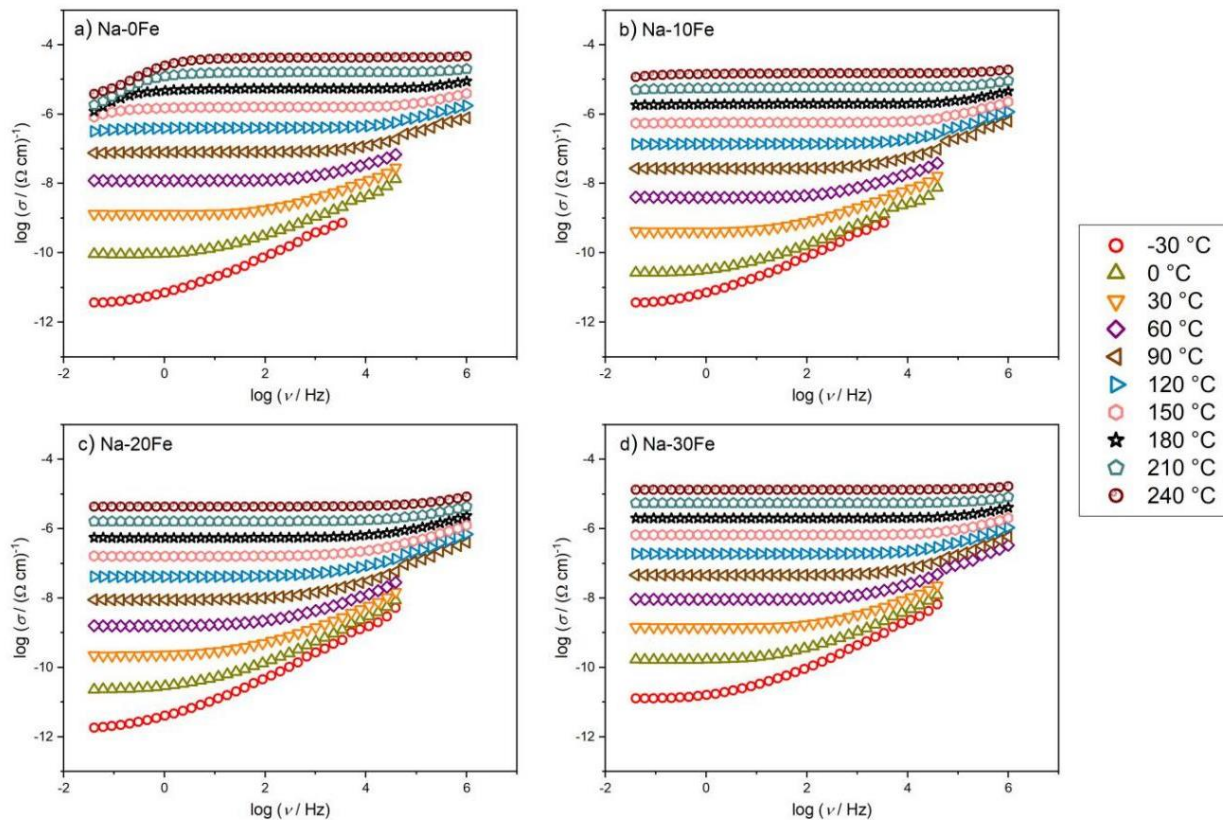
4.5.1. Spektri električne provodnosti

Spektri koji prikazuju frekvencijsku ovisnost realnog dijela električne provodnosti (σ') u log-log skali na različitim temperaturama za stakla iz Na- i Li-serije prikazani su na slikama 32 i 33.

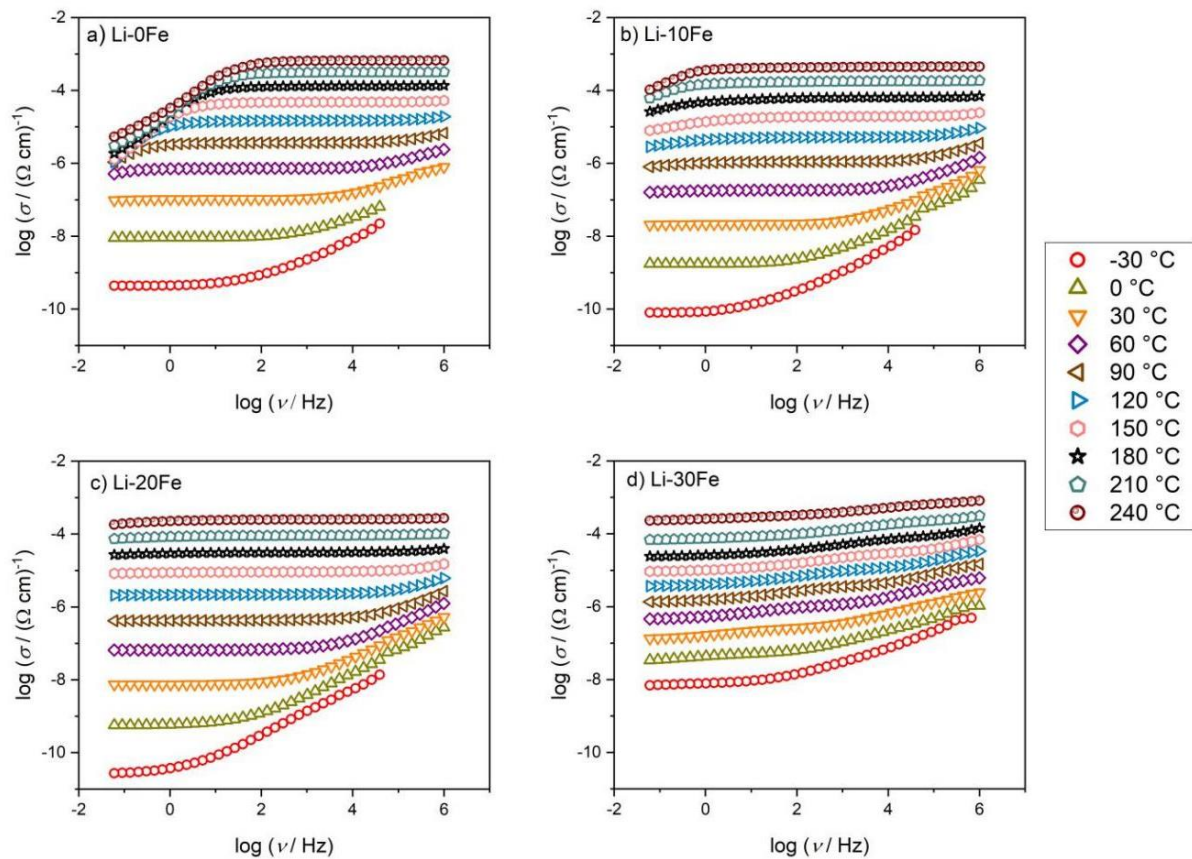
Spektri pokazuju dva karakteristična područja:

- 1) frekvencijski neovisno područje koje odgovara vrijednosti istosmjerne (DC) provodnosti, σ_{DC} , a posljedica je gibanja nositelja naboja dalekog dosega,
- 2) disperziju odnosno frekvencijski ovisnu provodnost koja se pojavljuje na višim frekvencijama i nižim temperaturama te odgovara lokaliziranom gibanju nositelja naboja u kratkom dosegu.

S porastom temperature, frekvencija prijelaza (engl. *crossover frequency*) iz DC provodnosti u disperziju pomiče se prema višim frekvencijama te na najvišim temperaturama potpuno izlazi iz frekvencijskog područja mjerenja.



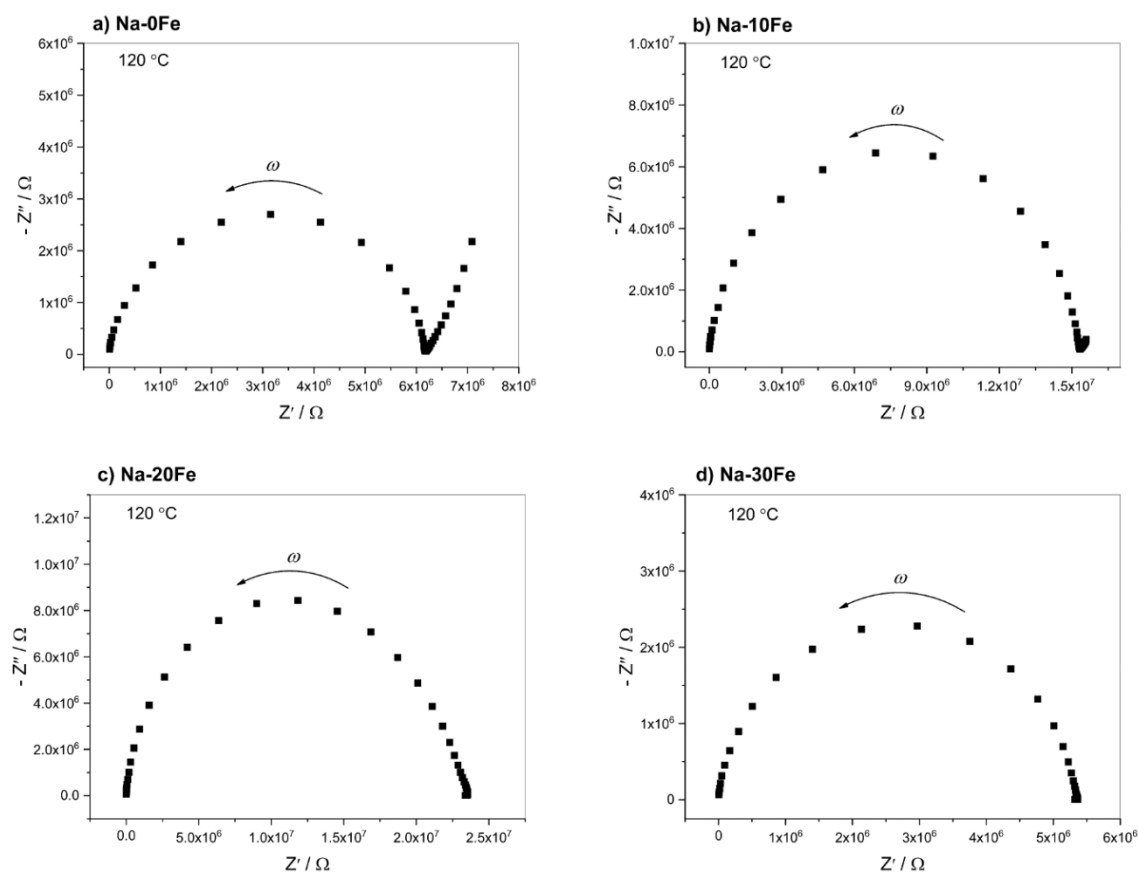
Slika 32. Spektri električne provodnosti pri različitim temperaturama za stakla iz Na-serije



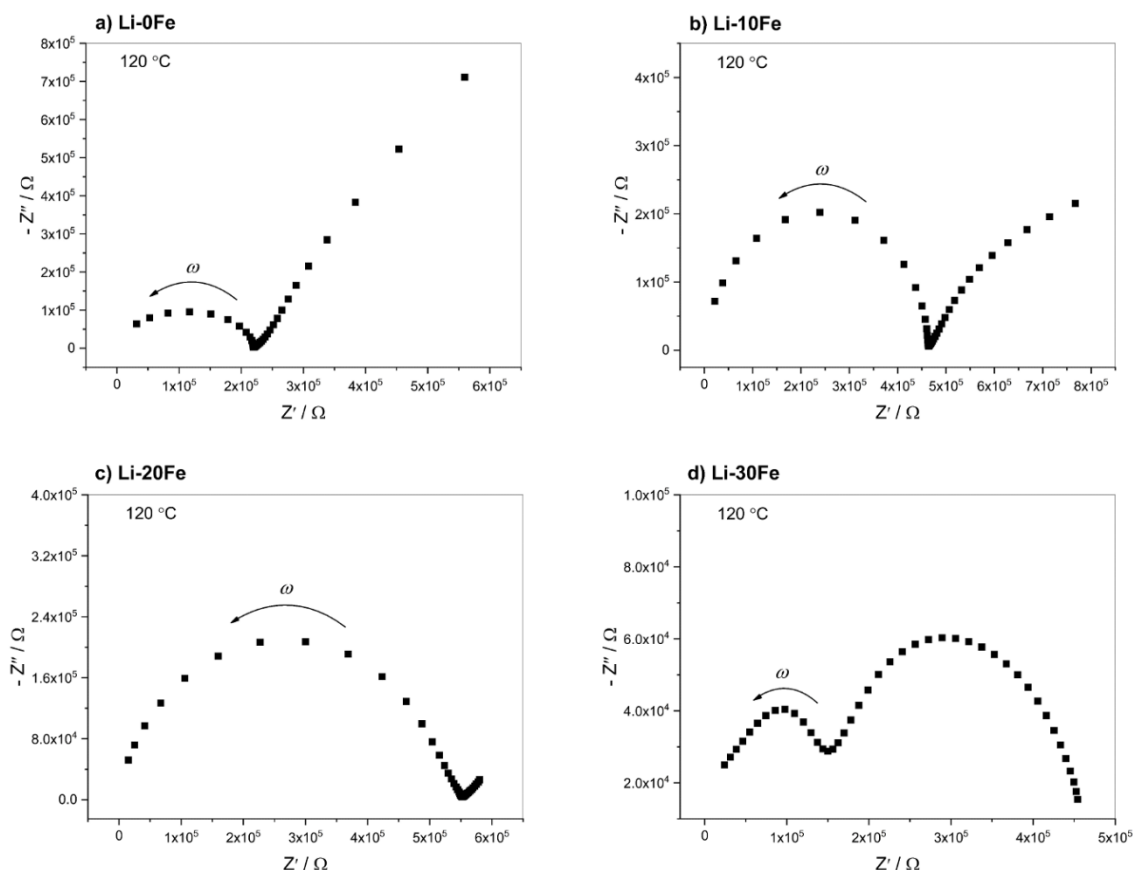
Slika 33. Spektri električne provodnosti pri različitim temperaturama za stakla iz Li-serije

Kod uzoraka Na-0Fe, Li-0Fe i Li-10Fe na najnižim frekvencijama i najvišim temperaturama jasno se može uočiti pad provodnosti. Uzrok tome je učinak poznat kao elektrodna polarizacija, a posljedica je nagomilavanja natrijevih i litijevih iona na blokirajućoj metalnoj elektrodi pri čemu se stvara sloj koji djeluje kao izolator. Dakle, elektrodna polarizacija karakteristična je za ionski vodljiva stakla.^[63] Zbog manje veličine, odnosno veće pokretljivosti Li^+ iona u odnosu na Na^+ ione, elektrodna polarizacija je izraženija kod uzoraka Li-serije.

Elektrodna polarizacija posebno se dobro može pratiti u prikazu kompleksne impedancije. Ovisnost imaginarnog o realnom dijelu impedancije na 120 °C za stakla iz Na-serije i Li-serije prikazana je na slikama 34 i 35.



Slika 34. Kompleksna impedancijska ravnina uzoraka iz Na-serije stakala



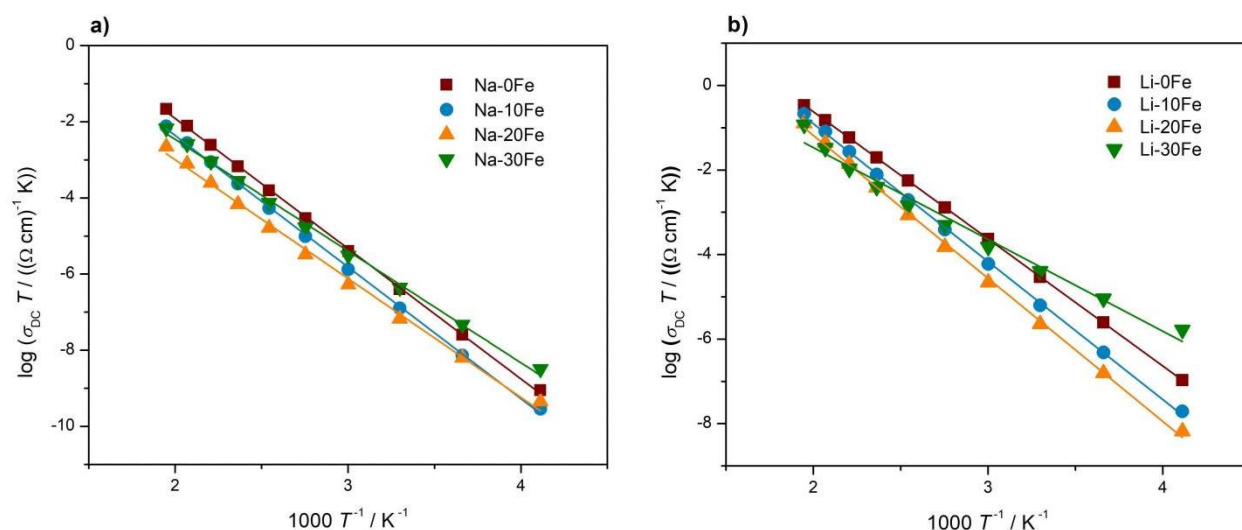
Slika 35. Kompleksna impedancijska ravnina uzoraka iz Li-serije stakala

U prikazanim spektrima, impedancijska polukružnica odnosi se na električni odziv stakla, a elektrodna polarizacija očituje se u obliku "repa" na niskim frekvencijama. U obje serije se elektrodna polarizacija kontinuirano smanjuje s dodatkom Fe_2O_3 , što ukazuje na smanjenje pokretljivosti alkalijskih iona. S druge strane, dvije polukružnice kod djelomično kristaliziranog Li-30Fe uzorka (slika 35.d) ukazuju na više doprinosa električnoj provodnosti. Ovakav oblik impedancijskog spektra karakterističan je za višefazne sustave poput keramika i staklo-keramika.^[64] U ovom spektru impedancijska polukružnica na višim frekvencijama odgovara volumno-većinskoj fazi, dok polukružnica na nižim frekvencijama odgovara volumno-manjinskoj fazi. Budući da nije provedena kvantitativna analiza kristalnih faza ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$) i zaostale staklene matrice, analizu njihovih doprinosa u električnom transportu nije moguće provesti.

Stoga je u daljnjem razmatranju rezultata analizirana ukupna električna provodnost uzoraka Li-30Fe. Također, bitno je napomenuti da se dva doprinosa električnoj provodnosti kod Li-30Fe uočavaju i u spektrima električne provodnosti (slika 33.d) kao blaga neravnina, točnije drugi *plateau* u području srednjih frekvencija.

4.5.2. Istosmjerna provodnost

Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , određene su za sve uzorke direktno iz *plateau*-a spektara električne provodnosti. S obzirom da je σ_{DC} temperaturno aktivirana veličina, prikazana je u Arrheniusovom grafu za uzorke iz Na-serije (slika 36.a) i Li-serije stakala (slika 36.b). Iz navedenih grafova može se vidjeti da sva stakla pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost DC provodnosti. Pri tome, uzorak Li-30Fe pokazuje blago odstupanje od linearnosti u području najviših temperatura. Ovo odstupanje povezano je s postojanjem više faza (kristalnih i amorfne) te vjerojatnom promjenom mehanizma električnog transporta u tom temperaturnom području. Aktivacijske energije za istosmjernu provodnost, E_{DC} , određene su prema jednadžbi (2), tj. iz nagiba pravaca koji prikazuju ovisnost $\log(\sigma_{DC}T)$ o $1000/T$. Vrijednosti DC provodnosti pri 30 °C i izračunate aktivacijske energije za DC provodnost prikazane su u tablici 11.

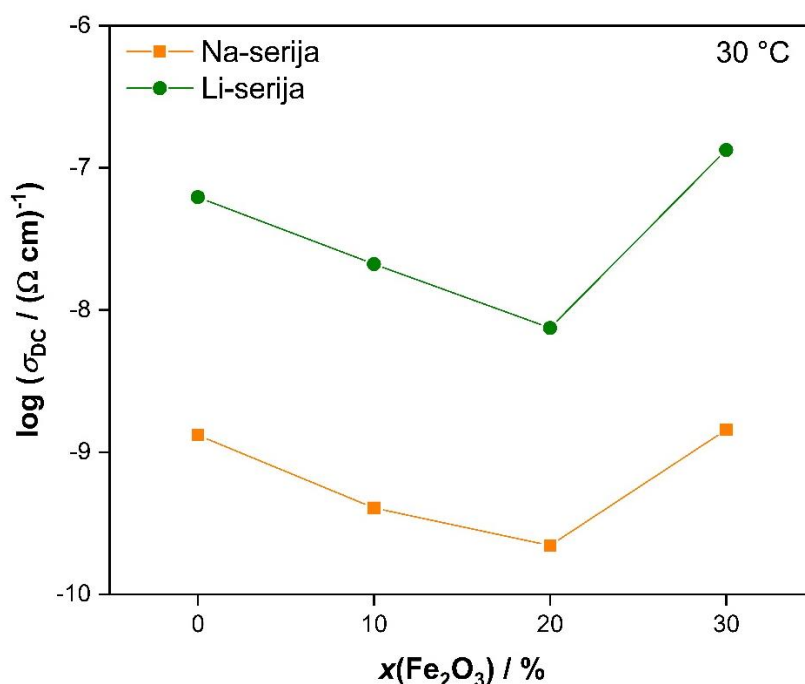


Slika 36. Arrheniusov graf ovisnosti DC provodnosti o recipročnoj temperaturi za uzorke iz Na-serije i Li-serije stakala

Tablica 11. Vrijednosti DC provodnosti, σ_{DC} , na 30 °C i aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , za uzorke iz Na-serije i Li-serije stakala

STAKLO	$\sigma_{DC} / (\Omega \text{ cm})^{-1}$ na 30 °C	E_{DC} / eV
Na-0Fe	$1,32 \cdot 10^{-9}$	0,68
Na-10Fe	$4,05 \cdot 10^{-10}$	0,69
Na-20Fe	$2,20 \cdot 10^{-10}$	0,62
Na-30Fe	$1,44 \cdot 10^{-9}$	0,58
Li-0Fe	$6,21 \cdot 10^{-8}$	0,60
Li-10Fe	$2,10 \cdot 10^{-8}$	0,62
Li-20Fe	$7,46 \cdot 10^{-9}$	0,64
Li-30Fe	$1,33 \cdot 10^{-7}$	0,40

U obje serije stakala DC provodnost se smanjuje s dodatkom Fe_2O_3 do 20 % množinskog udjela. Pri množinskom udjelu Fe_2O_3 od 30 %, tj. u odsustvu WO_3 , dolazi do ponovnog porasta električne provodnosti. Očekivano, aktivacijska energija DC provodnosti pokazuje upravo suprotan trend od DC provodnosti (tablica 11). Nemonotoni trend DC provodnosti pri 30 °C s minimumom na 20 mol% Fe_2O_3 za stakla iz obje serije prikazan je na slici 37.



Slika 37. Ovisnost istosmjerne (DC) provodnosti na 30 °C o množinskom udjelu Fe_2O_3 za uzorke iz Na-serije i Li-serije stakala

Stakla koja sadrže Li_2O kroz cijelo područje sastava pokazuju skoro dva reda veličine veću provodnost u odnosu na stakla koja sadrže Na_2O . Ovaj rezultat posljedica je razlike u ionskim radijusima Li^+ i Na^+ iona, tj. veće pokretljivosti manjih Li^+ iona. Smanjenje provodnosti od približno jednog reda veličine s dodatkom do 20 % množinskog udjela Fe_2O_3 također se može povezati s ionskim transportom odnosno sa smanjenjem pokretljivosti Na^+ i Li^+ iona. Kao što je prikazano iz analize impedancijskih spektara, učinak elektrodne polarizacije postupno se smanjuje prilikom zamjene WO_3 s Fe_2O_3 , što ukazuje na smanjenje pokretljivosti iona. Međutim, osim ionskog transporta kod ovih je stakala potrebno razmotriti i potencijalni utjecaj polaronskog transporta.

Općenito, u staklima koja sadrže WO_3 javlja se sklonost klasteriranja oktaedarskih WO_6 jedinica. Pri tome se formiraju kontinuirani W-O-W-O-W mostovi koji su pogodni za polaronski transport zbog čega su volframatno-fosfatna stakla među najvodljivijim polaronskim staklima.^[59]

Međutim, literatura pokazuje da snažan porast polaronske vodljivosti u ovim staklima nastaje tek pri množinskim udjelima WO_3 većim od 30 %.^[38] Budući da početna stakla Na-0Fe i Li-0Fe sadrže upravo 30 % množinskog udjela WO_3 , količina volframatnih jedinica nije dovoljna za intenzivno klasteriranje. Prema tome se brzi polaronski transport, a time i doprinos polaronske vodljivosti u ovim staklima može smatrati vrlo malim.

Dodatak Fe_2O_3 na račun WO_3 također bi mogao doprinijeti ukupnoj vodljivosti putem transfera elektrona kroz homonuklearne (Fe-O-Fe) i/ili heteronuklearne (W-O-Fe) puteve vodljivosti. U slučaju kada bi ovaj polaronski doprinos bio velik, električna bi provodnost kvarternih stakala ostala nepromijenjena ili bi čak rasla. S obzirom da je učinak upravo suprotan, može se zaključiti da je polaronski doprinos vrlo mali ili zanemariv te da je dominantan mehanizam vodljivosti u ovim staklima ionski. Ovaj zaključak podupiru i dobivene vrijednosti aktivacijske energije DC provodnosti koje su tipične za ionski vodljiva fosfatna stakla.^[65] Prema tome se smanjenje vodljivosti pripisuje smanjenju pokretljivosti Li^+ i Na^+ iona.

Općenito, postoje dva moguća uzroka smanjenja pokretljivosti alkalijskih iona. Jedan mogući uzrok jest ion-polaronski učinak^[36] prema kojem alkalijski ioni stupaju u interakciju s negativno nabijenim polaronima te bivaju potpuno imobilizirani. Ovaj je uzrok manje vjerojatan jer bi značio da je međudjelovanje iona i polarona jače u miješanim volframatnim-željeznim staklima nego u krajnjim ternarnim staklima koja sadrže alkalijske okside i jednu vrstu oksida prijelaznog metala.

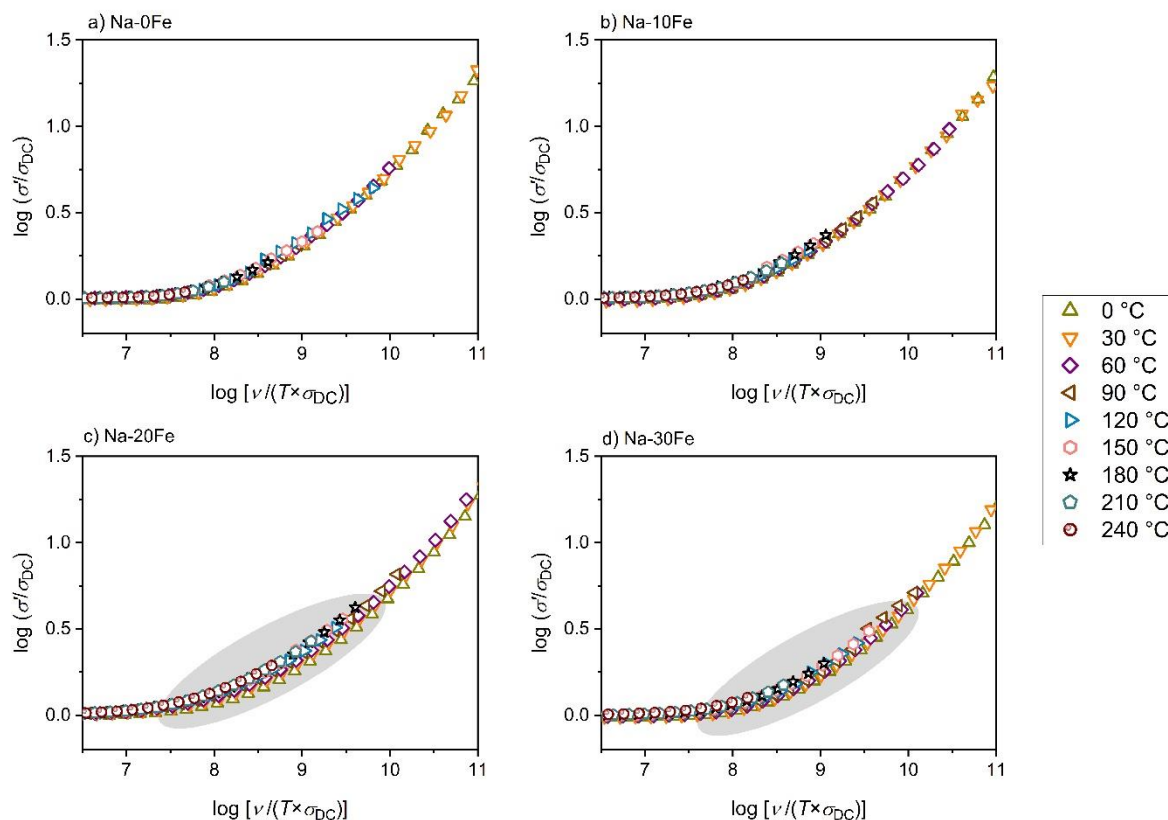
Drugi mogući uzrok je nepovoljni utjecaj strukturne mreže stakla na difuziju alkalijskih iona. Općenito je prihvaćeno da depolimerizacija fosfatne mreže pogoduje transportu iona zbog "otvorenije" strukture i pogodnih puteva vodljivosti. No, iako kod istraživanih stakala dolazi do postepene depolimerizacije fosfatne strukture s dodatkom Fe_2O_3 (poglavlje 4.3.), ugradnja željezovih iona povećava umreženost strukturnih jedinica stvarajući kompaktnu strukturu. Navedeno se jasno očituje u povećanju temperature staklišta (slika 31). Takva kompaktna strukturna mreža, u kombinaciji s većim brojem nepremošćujućih kisikovih atoma koji nastaju zbog depolimerizacije fosfatnih jedinica, mogu usporavati ili potpuno zaustavljati alkalijske ione.

S druge strane, uzorci s 30 % množinskog udjela Fe_2O_3 pokazuju porast električne provodnosti (slika 37), kao i blago smanjenje temperature staklišta (slika 31). Ovaj rezultat implicira na to da bi pokretljivost iona u ovim staklima trebala biti povećana (ili bar zadržana) u odnosu na stakla s 20 % množinskog udjela Fe_2O_3 .

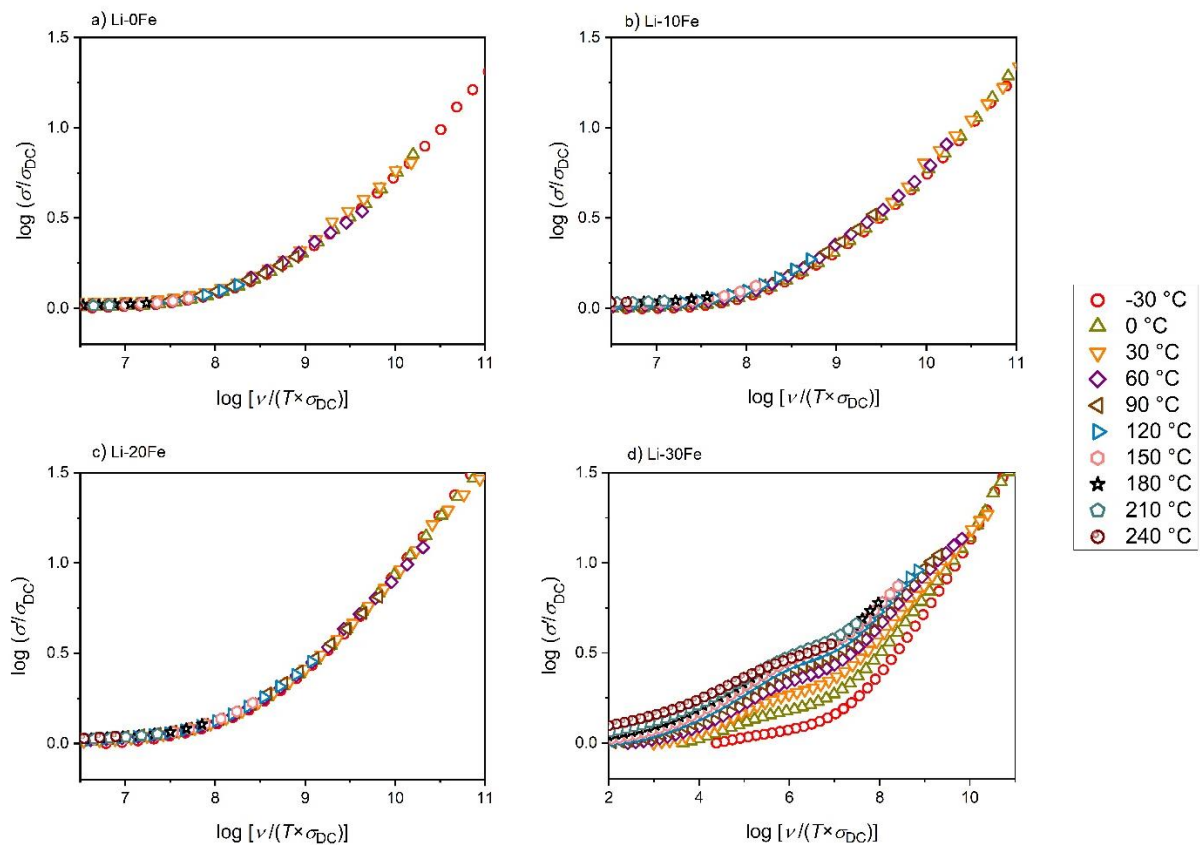
S obzirom da za ove krajnje uzorke (Na-30Fe i Li-30Fe) povećanje provodnosti nije popraćeno učinkom elektrodne polarizacije (poglavlje 4.5.1.), može se zaključiti da u povećanju provodnosti sudjeluje i polaronski transport kroz ione željeza u strukturi stakla. Pri tome je važno naglasiti da je za uzorak Li-30Fe električni transport posebno kompleksan. Zbog prisutnosti kristalnih faza ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$), kao i preostale staklene matrice, transport nositelja naboja (iona i polarona) moguć je kroz/duž različitih faza u materijalu.

4.5.3. Skaliranje spektara provodnosti

Kako bi se detaljnije razjasnio doprinos ionskog i polaronskog mehanizma vodljivosti u ovim staklima, provedeno je Summerfieldovo skaliranje te su dobiveni grafovi prikazani na slikama 38 i 39.



Slika 38. Spektri provodnosti stakala iz Na-serije skalirani primjenom Summerfieldovog postupka



Slika 39. Spektri provodnosti stakala iz Li-serije skalirani primjenom Summerfieldovog postupka

Rezultati pokazuju da u slučaju svih stakala osim Na-20Fe, Na-30Fe i Li-30Fe, primjena Summerfieldovog postupka rezultira *master* krivuljom provodnosti, tj. da se spektri provodnosti preklapaju. Uspješnost Summerfieldovog skaliranja potvrđuje načelo vremensko-temperaturne superpozicije i postojanje jednog, temperaturno-neovisnog mehanizma vodljivosti. Na temelju prethodnih rezultata i rasprave može se zaključiti da se radi o mehanizmu ionske vodljivosti. S druge strane, kod uzoraka Na-20Fe i Na-30Fe uočava se blago odstupanje (označeno sivom površinom na slici 38.c i 38.d), a kod uzorka Li-30Fe (slika 39.d) veliko odstupanje od Summerfieldovog skaliranja. Ovi rezultati jasno ukazuju na postojanje različitih mehanizama vodljivosti, tj. dvije vrste nositelja naboja (iona i polarona) koji su termički različito aktivirani, zbog čega nije moguće dobiti *master* krivulju provodnosti.

Također, ovi rezultati potvrđuju prethodne zaključke da povećanju vodljivosti u uzorcima Na-30Fe i Li-30Fe doprinosi i polaronski mehanizam putem transfera elektrona između iona željeza. Ipak, izrazito veliko odstupanje od Summerfieldovog skaliranja koje se opaža za uzorak Li-30Fe može biti i posljedica utjecaja različitih faza (kristalnih i amorne) odnosno različitih mehanizama električnog transporta kroz ili uz različite faze.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu su metodom naglog hlađenja taline uspješno pripravljena stakla množinskog sastava $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ i $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-(30-x)\text{WO}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, gdje je $x = 0-30\%$. Staklo sastava $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ je djelomično kristaliziralo te je dokazano da kristalne faze čine $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$. Istraživanja su pokazala da postupnom zamjenom WO_3 s Fe_2O_3 raste temperatura staklišta, T_g , što ukazuje na to da dodatak Fe_2O_3 povećava termičku stabilnost stakala. Volframove jedinice zbog tendencije međusobnog povezivanja ne uzrokuju značajne promjene u strukturi staklene mreže poput željeza. Naime, s porastom udjela Fe_2O_3 dolazi do depolimerizacije metafosfatnih (Q^2) i pirofosfatnih (Q^1) jedinica sve do ortofosfatnih (Q^0) jedinica. Uz to, ugradnja željezovih iona povećava umreženost strukturnih jedinica stvarajući kompaktnu strukturnu mrežu. Uslijed ovih promjena strukture (sastava) stakla i interakcije alkalijskih iona sa strukturnim jedinicama, dolazi do smanjenja pokretljivosti alkalijskih iona. Smanjenje dominantne ionske vodljivosti uzrokuje smanjenje istosmjerne električne provodnosti kroz obje serije stakala, s minimumom pri 20 % množinskog udjela Fe_2O_3 . Iako kod stakala koji sadrže 30 % množinskog udjela Fe_2O_3 pokretljivost iona nije znatno povećana, značajniji je doprinos polaronске vodljivosti ukupnoj električnoj provodnosti. Navedeno je potvrđeno Summerfieldovim skaliranjem spektara provodnosti koji ukazuje na prisutnost dvije vrste nositelja naboja (iona i polarona). U konačnici, može se zaključiti da struktura kvaternog stakla s miješanim volframatnim i željeznim jedinicama ima inhibirajući učinak na dinamiku Li^+ i Na^+ iona.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

A - površina elektrode

$\text{\AA}$ - angstrom

AC - izmjenična struja, engl. *alternating current*

CPE - element konstantne faze, engl. *constant phase element*

d - debljina uzorka

DC - istosmjerna struja, engl. *direct current*

DTA - diferencijalna termička analiza, engl. *differential thermal analysis*

ΔT - temperaturna razlika

ϵ - električna permitivnost

ϵ_0 - permitivnost vakuum, $\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

ϵ_∞ - visoko-frekvencijska vrijednost realnog dijela permitivnosti

ϵ_r - relativna permitivnost

ϵ_s - statička permitivnost

E_{DC} - energija aktivacije istosmjerne provodnosti

EDS - energijski razlučujuća rendgenska spektroskopije, engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

e - elementarni naboj, $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

e_i - naboj nositelja vrste i

f - frekvencija

h - Planckova konstanta, $h = 6,6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$

I - jakost električne struje

IRB - Institut Ruđer Bošković

i - imaginarna jedinica

$K_{\alpha 1}$ - karakteristično rendgensko zračenje nastalo prijelazom elektrona iz L3-ljuske u K-ljusku.

$K_{\alpha 2}$ - karakteristično rendgensko zračenje nastalo prijelazom elektrona iz L2-ljuske u K-ljusku.

k_B - Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

M^* - električni modul

M - prosječna molarna masa kemijskog spoja

μ_i - pokretljivost nositelja naboja vrste i

ν - vibracija savijanja, engl. *Stretching*

ν_0 - frekvencija upadnog fotona

ν_i - frekvencija raspršenog fotona

N - broj iona prijelaznog metala po jedinici volumena

n_i - broj nositelja naboja vrste i

PXRD - rendgenska difrakcija u praškastom uzorku, engl. *powder X-ray diffraction*

Q^n - tetraedarska jedinica s n premošćujućih kisikovih atoma

r_p - radijus polarona

ρ - *gustoća* stakla

SEM - pretražna elektronska mikroskopija, engl. *scanning electron microscopy*

σ - električna provodnost

σ_0 - predeksponentni faktor

σ_{DC} - istosmjerna provodnost

T - temperatura

T_c - temperatura kristalizacije

T_g temperatura staklastog prijelaza

T_m - temperatura tališta

Θ - razlika u fazi

U - napon

ω - kutna frekvencija, $\omega = 2\pi f$

W_H - aktivacijska energija skoka polarona

x - množinski udio

Y^* - električna admitancija

Z - impedancija

7. LITERATURA

[1] Muñoz, F., Rocherullé, J., Ahmed, I., Hu, L., Phosphate Glasses u: Musgraves, J. D., Hu, J., Calvez, L., Springer Handbook of Glasses, New York, Springer International Publishing, 16 (2019) 553-594.

[2] Nikolić, J., Šantić, A., Pavić, L., Pajić, D., Mošner, P., Koudelka, L., Moguš-Milanković, A., Mixed Ion-Polaron Glasses as New Cathode Materials, Croat. Chem. Acta, 90(4) (2017) 657–665.

[3] Berenjian, A., Whittleston, G., History and Manufacturing of Glass, American Journal of Materials Science, 7(1) (2017) 18–24.

[4] <https://timevaultgallery.com/pre-columbian-red-obsidian-bi-pointed-stabbing-dagger-prepc001/> (pristup 25.8.2024.)

[5] Shelby, J. E., Introduction of glass science and technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005., str. 3–260.

[6] Mauro, J. C., Zanutto, E. D., Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future, International Journal of Applied Glass Science, 5(3) (2014) 313–327.

- [7] Zanutto, E. D., Mauro, J. C., The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471 (2017) 490–495.
- [8] Uhlmann, D. R., A kinetic treatment of glass formation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7(4) (1972) 337–348.
- [9] Zachariasen, W. H., The Atomic Arrangement in Glass, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3841–3851.
- [10] <https://www.glassflake.com/blog/2021/07/05/molecular-engineering-perfecting-glass-composition/> (pristup 27.8.2024.)
- [11] Harper, C. A., *Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds*, McGraw-Hill, New York, 2001., str. 274–277.
- [12] <https://www.glassflake.com/blog/2021/07/05/molecular-engineering-perfecting-glass-composition/> (pristup 27.8.2024.)
- [13] Brow, R. K., Review: the structure of simple phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264 (2000) 1–28.
- [14] Hermansen, C., Mauro, J. C., Yue, Y., A model for phosphate glass topology considering the modifying ion sub-network, *The Journal of Chemical Physics*, 140(15) (2014) 154501.
- [15] Abou Neel, E. A., Salih, V., Knowles, J. C., Phosphate-Based Glasses, u: Ducheyne, P., *Comprehensive Biomaterials*, Amsterdam, Elsevier, 2 (2017) 392–405.
- [16] Hudgens, J. J., Martin, S. W., Glass Transition and Infrared Spectra of Low-Alkali, Anhydrous Lithium Phosphate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 76(7) (1993) 1691–1696.
- [17] Gao, H., Tan, T., Wang, D., Effect of composition on the release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium, *Journal of Controlled Release*, 96(1) (2004) 21–28.
- [18] Ataalla, M., Afify, A. S., Hassan, M., Abdallah, M., Milanova, M., Aboul-Enein, H. Y., Mohamed, A., Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 491 (2018) 43–54.

- [19] Montanari, B., Barbosa, A. J., Ribeiro, S. J. L., Messaddeq, Y., Poirier, G., Li, M. S., Structural study of thin films prepared from tungstate glass matrix by Raman and X-ray absorption spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5552–5556.
- [20] Pershina, S. V., Antonov, B. D., Synthesis of Tungsten Phosphate Glasses and Study of Their Thermal Properties, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(1) (2018) 167–170.
- [21] Magdas, D. A., Cozar, O., Chis, V., Ardelean, I., Vedeanu, N., The structural dual role of Fe_2O_3 in some lead-phosphate glasses, *Vibrational Spectroscopy*, 48(2) (2008) 251–254.
- [22] Marasinghe, G. K., Karabulut, M., Ray, C. S., Day, D. E., Shumsky, M. G., Yelon, W. B., Booth, C. H., Allen, P. G., Shuh, D. K., Structural features of iron phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222 (1997) 144–152.
- [23] Moustafa, Y. M., El-Egili, K., Doweidar, H., Abbas, I., Structure and electric conduction of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ glasses, *Physica B: Condensed Matter*, 353(1-2) (2004) 82–91.
- [24] Owen, A. E., The electrical properties of glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 25(1-3) (1977) 370–423.
- [25] Hona, R. K., Guinn, M., Phuyal, U. S., Sanchez, S., Dhaliwal, G. S., Alkali Ionic Conductivity in Inorganic Glassy Electrolytes, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 11 (2023) 31–72.
- [26] Anderson, O. L., Stuart, D. A., Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 (1954) 573–580.
- [27] Ravaine, D., Souquet, J. L., A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 1. Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses, *Phys. Chem. Glas.*, 18(2) (1977) 27–31.
- [28] Ravaine, D., Souquet, J. L., A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses. Part 2. A statistical model for the variations of the chemical potential of

the constituents in binary alkali oxide glasses, *Phys. Chem. Glas.*, 19(6) (1978) 115–120.

[29] Ravaine, D., Ionic transport properties in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1-3) (1985) 287–303.

[30] Tuller, H. L., Button, D. P., Uhlmann, D. R., Fast ion transport in oxide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 40(1-3) (1980) 93–118.

[31] Daiko, Y., Sakuda, A., Honma, T., Hayashi, A., Ionic conduction of glasses and their potential applications, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 130(8) (2022) 552–557.

[32] Bih, L., Abbas, L., Mohdachi, S., Nadiri, A., Thermal and electrical properties of mixed alkali in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *Journal of Molecular Structure* 891 (2008) 173–177.

[33] Murawski, L., Chung, C. H., Mackenzie, J. D., Electrical properties of semiconducting oxide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 32(1-3) (1979) 91–104.

[34] Livage, J., Small Polarons in Transition Metal Oxide Glasses, u: Wright, A.F., Dupuy, J., *Glass ... Current Issues*, Dordrecht, Springer, 92 (1985) 408–418.

[35] <https://edurev.in/t/168591/Polarons-Polaron-theory> (pristup 5.9.2024.)

[36] Bazan, J. C., Duffy, J. A., Ingram, M. D., Mallace, M. R., Conductivity anomalies in tungstate-phosphate glasses: evidence for an ion-polaron interaction?, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 497–501.

[37] Moguš-Milanković, A., Šantić, A., Reis, S. T., Furić, K., Day, D. E., Mixed ion–polaron transport in $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 342(1-3) (2004) 97–109.

[38] Nikolić, J., Pavić, L., Šantić, A., Mošner, P., Koudelka, L., Pajić, D., Moguš-Milanković, D. A., Novel insights into electrical transport mechanism in ionic-polaronic glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 101 (2018) 1221–1235.

- [39] Pavić, L., Šantić, A., Nikolić, J., Mošner, P., Koudelka, L., Pajić, Moguš-Milanković, D. A., Nature of mixed electrical transport in $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ glasses containing WO_3 and MoO_3 , *Electrochim. Acta*, 276 (2018) 434–445.
- [40] Macdonald, J. R., Johnson, W. B., *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, u: Barsoukov, E., Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, New York, John Wiley & Sons, 2 (2005) 1–26.
- [41] <https://www.comsol.com/blogs/electrochemical-impedance-spectroscopy-experiment-model-and-app> (pristup 1.9.2024.)
- [42] Raistrick, I. D., Franceschetti, D. R., Macdonald, J. R., Theory, u: Barsoukov, E., Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, New York, John Wiley & Sons, 2 (2005) 27–128.
- [43] Cramer, C., Funke, K., Roling, B., Saatkamp, T., Wilmer, D., Ingram, M. D., A. Pradel, A., Ribes, M., Taillades, G., Ionic and polaronic hopping in glass, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 481–486.
- [44] Summerfield, S., Universal low-frequency behaviour in the a.c. hopping conductivity of disordered systems, *Philosophical Magazine B*, 52(1) (1985) 9–22.
- [45] Šantić, A., Nikolić, J., Pavić, L., Banhatti, R. D., Mošner, P., Koudelka, L., Moguš-Milanković, A., Scaling features of conductivity spectra reveal complexities in ionic, polaronic and mixed ionic-polaronic conduction in phosphate glasses, *Acta Materialia*, 175 (2019) 46–54.
- [46] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman_scattering.php (pristup 20.8.2024.)
- [47] Kafle, B. P., Raman spectroscopy, u: Kafle, B. P., *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Amsterdam, Elsevier, 1 (2019) 245–268.
- [48] Mutalib, M. A., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., Jaafar, J., Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, u: Hilal, N., Ismail, A. F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., *Membrane Characterization*, Amsterdam, Elsevier, 1 (2017) 161–179.

[49] Fifield, F. W., Kealey, D., Thermal techniques, u: Fifield, F. W., Kealey, D., Principles and Practice of Analytical Chemistry, Hoboken, Wiley-Blackwell, 5 (2000) 477–501.

[50] <https://wiki.anton-paar.com/jp-jp/x-ray-diffraction-xrd/> (pristup 9.9.2024.)

[51] Alderton, D., X-Ray Diffraction (XRD), u: Alderton, D., Elias, S. A., Encyclopedia of Geology Amsterdam, Elsevier, 2 (2020) 520–531.

[52] Sato, M., Preparation of iron phosphate cathode material of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ by hydrothermal reaction and thermal decomposition processes, Solid State Ionics, 152-153 (2002) 247–251.

[53] Ruffo, R., Mari, C. M., Morazzoni, F., Rosciano, F., Scotti, R., Electrical and electrochemical behaviour of several $\text{LiFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ solid solutions as cathode materials for lithium ion batteries, Ionics, 13(5) (2007) 287–291.

[54] Kumar, A., Thomas, R., Karan, N. K., Saavedra-Arias, J. J., Singh, M. K., Majumder, S. B., Tomar, M. S., Katiyar, R. S., Structural and Electrochemical Characterization of Pure LiFePO_4 and Nanocomposite C- LiFePO_4 Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries, Journal of Nanotechnology, 4 (2009) 1–10.

[55] G. Butt, G., Sammes, N., Tompsett, G., Smirnova, A., Yamamoto, O., Raman spectroscopy of superionic Ti-doped $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and LiNiPO_4 structures, Journal of Power Sources 134 (2004) 72–79.

[56] Yadav, A. K., Singh, P., A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, RSC Advances, 5(83) (2015) 67583–67609.

[57] Mošner, P., Kupetska, O., Koudelka, L., Sodium phosphate glasses modified by MoO_3 and WO_3 , Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 59(5) (2018) 213–220.

[58] De Araujo, C. C., Strojek, W., Zhang, L., Eckert, H., Poirier, G., Ribeiro, S. J. L., Messaddeq, Y., Structural studies of $\text{NaPO}_3\text{--WO}_3$ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy, J. Mater. Chem., 16(32) (2006) 3277–3284.

[59] Renka, S., Banhatti, R. D., Tricot, G., Kalenda, P., Pavić, L., Mošner, P., Koudelka, L., Šantić, A., Glass structure as a driver of polaronic conductivity in

phosphate glasses containing MoO_3 and WO_3 , J. Mater. Chem. C, 11 (2023) 9628–9639.

[60] Es-Soufi, H., Lahcen, B., Benzineb, M., Study of Tungsten Phosphate Glasses Containing Fe_2O_3 , New Journal of Glass and Ceramics, 9(3) (2019) 33–49.

[61] Liu, S., Liu, H., Zhang, W., Wang, T., Properties and Crystallization Behavior of Sodium Iron Phosphate Glasses, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 27(1) (2016) 159–164.

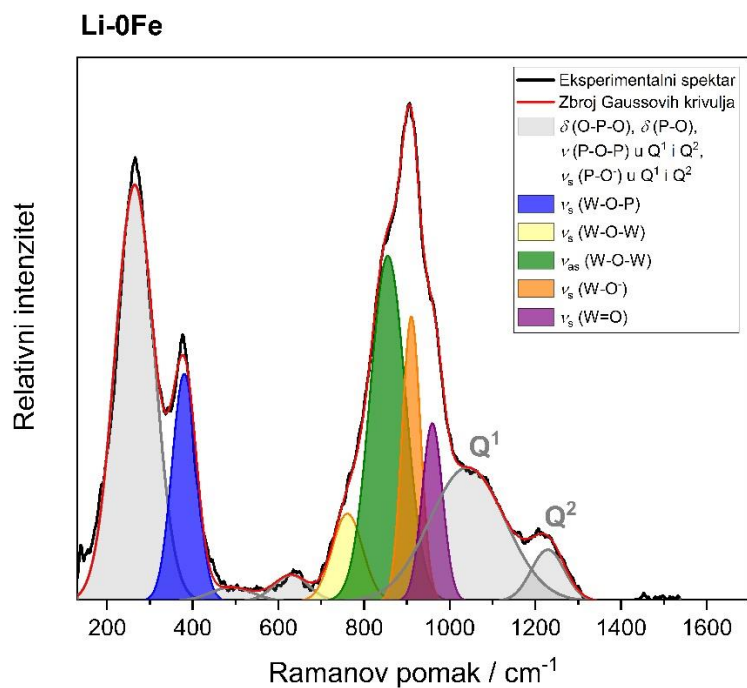
[62] Yang, R., Wang, Y., Chen, Y., Hao, X., Zhan, J., Liu, S., Glass formation region of the lithium iron phosphate ternary system and the properties of obtained glasses, Ceramics – Silikáty, 54 (4) (2010) 352–356.

[63] Carlson, D. E., Hang, K. W., Stockdale, G. F., Electrode “Polarization” in Alkali-Containing Glasses, Journal of the American Ceramic Society, 55(7) (1972) 337–341.

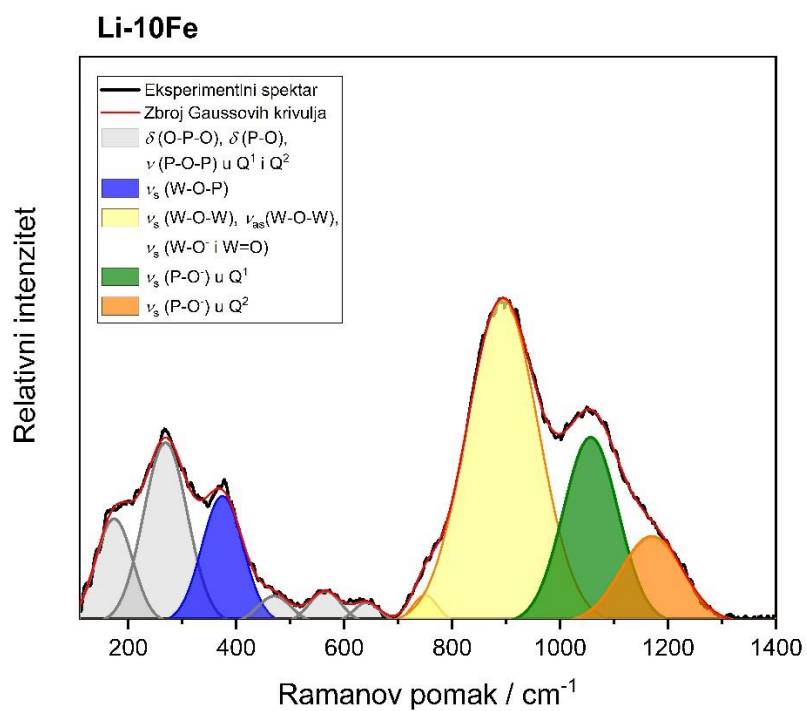
[64] Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., West, A. R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, Advanced Materials, 2(3) (1990) 132–138.

[65] Renka, S., Pavić, L., Tricot, G., Mošner, P., Koudelka, L., Moguš-Milanković, A., Šantić, A., A significant enhancement of sodium ion conductivity in phosphate glasses by addition of WO_3 and MoO_3 : the effect of mixed conventional-conditional glass-forming oxides, Physical Chemistry Chemical Physics, 23 (2021) 9761-9772.

8. PRILOG

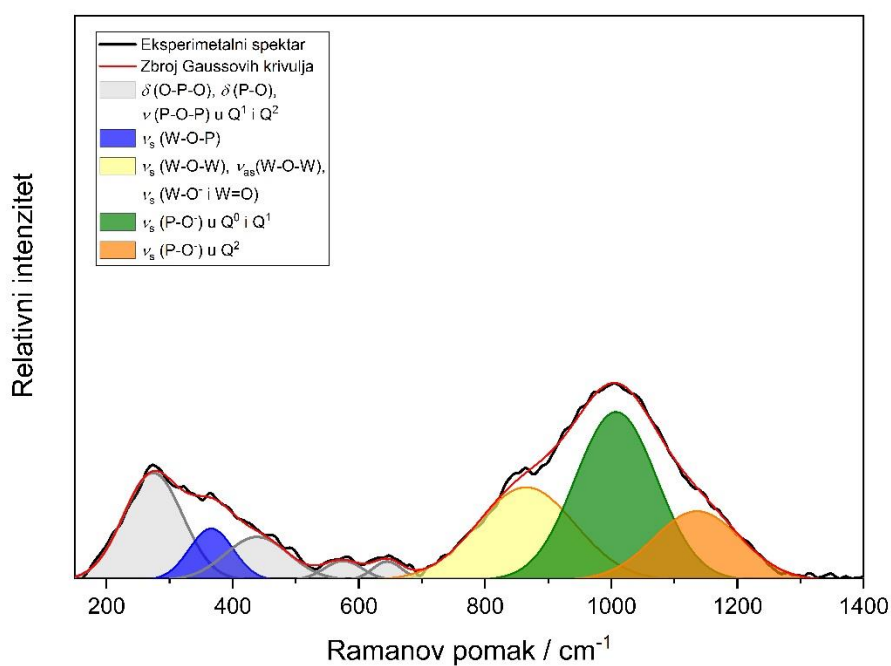


Slika P1. Dekonvoluirani Ramanov spektar uzorka Li-0Fe



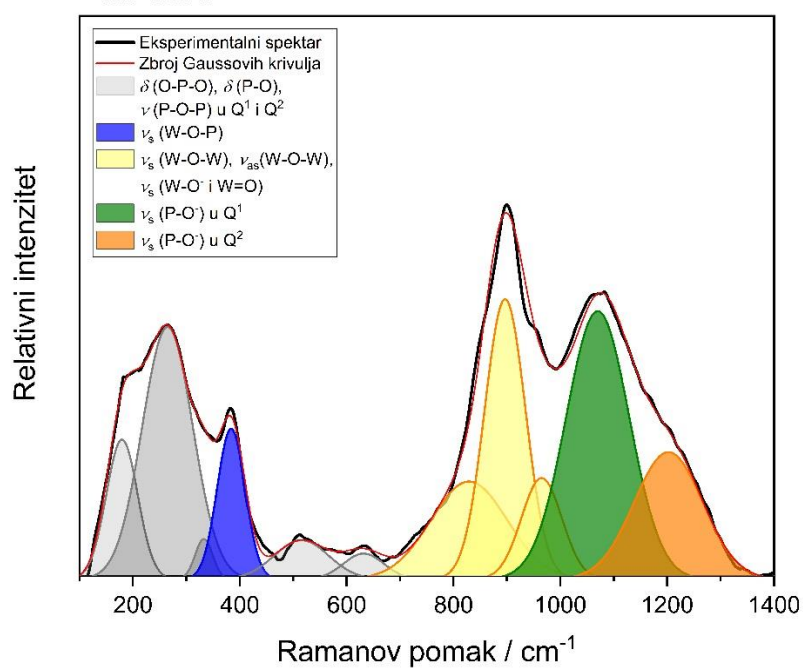
Slika P2. Dekonvoluirani Ramanov spektar uzorka Li-10Fe

Li-20Fe

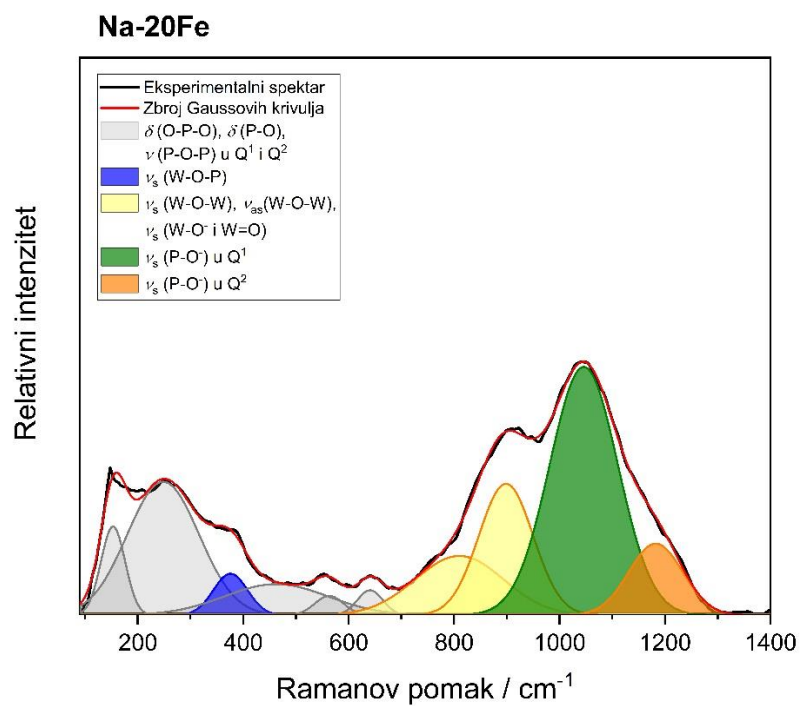


Slika P3. Dekonvoluirani Ramanov spektar uzorka Li-20Fe

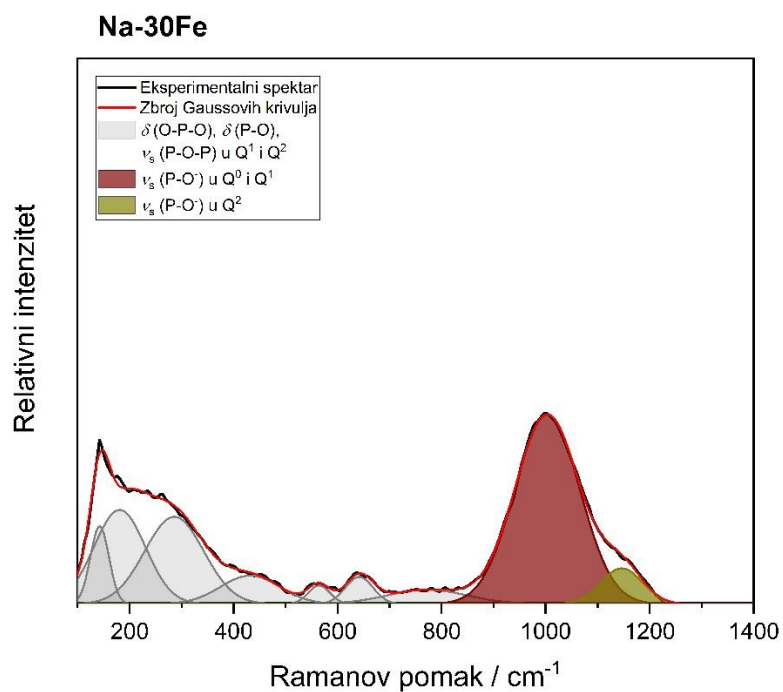
Na-10Fe



Slika P4. Dekonvoluirani Ramanov spektar uzorka Na-10Fe



Slika P5. Dekonvoluirani Ramanov spektar uzorka Na-20Fe



Slika P6. Dekonvoluirani Ramanov spektar uzorka Na-30Fe