



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Sara Marijan

**NATRIJEVA NIOBATNO-FOSFATNA STAKLA I
STAKLO-KERAMIKE – ELEKTRIČNI PRIJENOS I
KATALITIČKA AKTIVNOST**

DOKTORSKI RAD

Mentori:
dr. sc. Luka Pavić, v. zn. sur.
izv. prof. dr. sc. Jana Pisk

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Sara Marijan

**SODIUM NIOBATE-PHOSPHATE GLASSES AND
GLASS-CERAMICS – ELECTRICAL TRANSPORT
AND CATALYTIC ACTIVITY**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Dr. Luka Pavić, Senior research associate
Dr. Jana Pisk, Associate Professor

Zagreb, 2025

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriju za funkcionalne materijale Zavoda za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Luke Pavića, višeg znanstvenog suradnika, te u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Jane Pisk, u okviru Poslijediplomskog sveučilišnog (dokorskog) studija Kemija, smjer: Anorganska i strukturna kemija, pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Istraživanje je provedeno u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost „Razvoj karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (DOK-2021-02-9665) i „Detaljan uvid u mehanizme polaronske i ionske vodljivosti u oksidnoj staklo-(keramici)“ (IP-2018-01-5425), te programa za povećanje sudjelovanja u kompetitivnom projektnom financiranju Instituta Ruđer Bošković (KP1-24) u okviru Nacionalnog plana oporavka i otpornosti 2021. – 2026., koji financira Europska unija – NextGenerationEU.



**Financira
Europska unija**
NextGenerationEU

Zahvale

Od srca zahvaljujem svojim mentorima dr. sc. Luki Paviću i izv. prof. dr. sc. Jani Pisk na izvanrednom stručnom vodstvu i neumornoj podršci tijekom cijelog mog doktorskog putovanja. Hvala na svim mudrostima koje ste sa mnom podijelili, kako znanstvenim, tako i životnim, te na bogatom znanju koje ste mi prenijeli kroz zajednički rad. Posebno sam zahvalna što ste mi kroz međunarodne suradnje omogućili da upoznam širu znanstvenu zajednicu i svijet, te što ste me na svakom koraku strpljivo bodrili i poticali da kroz istraživački rad razvijam svoj potencijal i rastem u bolju verziju sebe.

Zahvaljujem svim znanstvenicima koji su svojom ekspertizom doprinijeli izradi ovoga doktorskog rada te me ljubazno ugostili u svojim znanstveno-istraživačkim grupama, a posebice izv. prof. dr. sc. Željku Skoki (Sveučilište u Zagrebu), prof. ing. dr. sc. Ladislavu Koudelki i prof. ing. dr. sc. Petru Mošneru (Sveučilište u Pardubicama) te prof. dr. sc. Grégoryju Tricotu (Sveučilište u Lilleu).

Hvala svim članovima LFM-a, bila mi je čast raditi s vama i učiti od vas. Hvala prof. dr. sc. Andrei Moguš-Milanković što je postavila temelje laboratorija, pokrenula uzbudljivu tematiku istraživanja stakala te nam kontinuirano pruža podršku i prati naš razvoj i rad. Posebno mi je drag prekrasan način na koji dr. sc. Ana Šantić objašnjava fenomene električne provodnosti u staklima te entuzijazam s kojim sudjeluje u znanstvenim diskusijama. Iskreno sam zahvalna Sanji i Marti što su nesebično dijelile svoje znanje i pružale mi savjete i trikove u provođenju i analizi eksperimenata. Hvala Teu („Kako ide?“ „Kotrljam se.“) na svim zajedničkim PXRD mjerenjima i Rietveldovim utočnjavanjima te Mariji na divnim SEM mikrografijama i EDS mapama.

Svim članovima LPT-a hvala na veseloj radnoj atmosferi i zajedničkim trenutcima, prvi kat šestog krila s vama uvijek je pružao topli osjećaj zajednice. Također, zahvaljujem što ste me uvijek rado primali u svoje prostore i nesebično dijelili instrumente i resurse kad je zatrebalo.

Ekipi „Kava je samo 0,37“ hvala na svim smijehovima tijekom zajedničkih maskenbal-ručкова, beskrajno ste uljepšali dane na Ruđeru.

Leonardi, mojoj najdražoj suputnici, bilo kroz doktorat ili kroz Toskanu („Volare, Cantare, Nel blu dipinto di blu, Felice di stare lassù“), hvala na svim pješačenjima od Ruđera do željezničkog kolodvora u zalazak Sunca, tijekom kojih smo se međusobno slušale i bodrile.

Mojoj najboljoj prijateljici Matei, koja i kad je na drugoj strani svijeta, pruža beskonačnu podršku i dijeli sa mnom sve životne dogodovštine („Život je šaka suza, vrića smija“); s kojom su mi se zajedničke slušaonice kroz protekle četiri godine, iako na prosječnoj udaljenosti od ~1500 km, uvijek činile kao da zajedno ispijamo čaj i brbljamo o životu; koja me uvijek sasluša i dijeleći najljepše životne savjete stvara sigurno okrilje i neprestano me inspirira.

Gregoru, ljubavi mog života, nema riječi kojima mogu opisati sreću što imamo priliku zajedno kročiti kroz život. S tobom je moje srce na svom mjestu. Hvala ti što me sa strpljenjem i ljubavlju podržavaš u svemu čega se uhvatim, što si moje zrcalo i što me potičeš i izazivaš da spoznam samu sebe, te mi iz dana u dan pokazuješ da je sve moguće. Neopisivo se veselim otkrivati tvoje biće i kročiti s tobom kroz avanturu života („Ljudi se mogu spoznati i pronaći samo u avanturama“).

Familijama Talajić i Matošović, veliko hvala što zajedno s nama prolazite kroz ljepote i izazove koje donosi svaki novi dan. Hvala vam na razumijevanju, strpljenju i podršci, kao i na svim životnim filozofiranjima kroz planine i uz ceremonije čaja. Zahvalna sam na svim zajedničkim trenutcima i veselim se onima koji su pred nama, posebno druženjima s Babom i Didom u kampanji, plivanjima s Barbarom, filozofiranjima s Daliborom, pjevanjima i penjanjima s Airi te morskim šetnjama sa Skockanom, Doroteom i Maurom.

Mojim najdražima i najmilijima, mami Gordiji i tati Nenadu, braći Franu i Karlu, baki Ruži i didi Ivanu te didi Dušku, hvala vam što ste me naučili da kamo god krenem, idem svim srcem i činim najbolje što mogu s onim što imam, tamo gdje jesam („Samo živi, samo budi, svi odgovori doći će sami. Samo stoj na svjetlu i doći će kraj tami.“). Hvala vam na bezuvjetnoj ljubavi i snazi koju mi pružate („Treba nam tako malo, skoro ništa, jedan kremen i jedna iskra...“). Ponosna sam što sam vaša i volim vas najviše.

„Avantura počinje“ Jinx

Sadržaj

SAŽETAK	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Fosfatna stakla i staklo-keramike: od električnog prijenosa do katalitičke aktivnosti	1
1.2. Ciljevi i hipoteze istraživanja	2
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Staklo.....	5
2.1.1. Definicija stakla.....	5
2.1.2. Struktura stakla.....	8
2.1.3. Priprava stakla	9
2.1.4. Od stakla do staklo-keramike	10
2.2. Fosfatna stakla	14
2.2.1. Struktura fosfatnih stakala	14
2.2.2. Alkalijska fosfatna stakla	15
2.2.3. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže intermedijerne okside	17
2.2.3.1. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže Nb_2O_5	17
2.2.3.2. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže V_2O_5	18
2.2.3.3. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže Al_2O_3	19
2.2.3.4. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže ZnO	20
2.3. Električna svojstva oksidnih stakala i staklo-keramika	20
2.3.1. Važnost razvoja naprednih baterijskih sustava.....	20
2.3.1.1. Oksidna stakla i staklo-keramike – napredni materijali za baterije	23
2.3.1.2. Oksidna stakla i staklo-keramike – utjecaj na razvoj natrijevih-ionskih baterija	23
2.3.2. Električna vodljivost u oksidnim staklima i staklo-keramikama	25
2.3.3. Ionska vodljivost	26
2.3.3.1. Mehanizmi ionske vodljivosti.....	28
2.3.4. Polaronska vodljivost	30
2.3.4.1. Mehanizam preskoka malog polarona	31
2.3.4.2. Austin-Mottova jednadžba za polaronsku provodnost	33
2.3.5. Učinak miješanih staklotvoraca.....	34
2.3.6. Miješana ionsko-polaronska vodljivost	36
2.3.7. Impedancijska spektroskopija.....	38

2.3.7.1. Impedancijski spektri i modeliranje ekvivalentnim električnim krugom	41
2.3.7.2. Spektri električne provodnosti	44
2.3.7.3. Spektri dielektrične permitivnosti	45
2.3.7.4. Model-free skaliranje spektara električne provodnosti i dielektrične permitivnosti	49
2.4. Katalitička svojstva miješanih oksida prijelaznih metala	51
2.4.1. Katalitičke reakcije	51
2.4.1.1. Katalitički parametri	53
2.4.1.2. Podjela katalitičkih reakcija	54
2.4.1.3. Katalizatori u heterogenoj katalizi	54
2.4.1.3.1. Miješani oksidi u heterogenoj katalizi	55
2.4.1.3.1.1. Miješani oksidi s vanadijem – katalizatori u reakcijama selektivne oksidacije	56
2.4.1.3.2. Amorfne krutine u heterogenoj katalizi	58
2.4.1.4. Katalitička deoksigenacija masnih kiselina	60
2.4.1.4.1. Dizelska biogoriva dobivena iz biomase kao održiva alternativa fosilnim gorivima	60
2.4.1.4.2. Masne kiseline kao modelni sustav za istraživanje katalitičke deoksigenacije lipida	61
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	66
3.1. Priprava stakala i staklo-keramika	66
3.2. Karakterizacija stakala i staklo-keramika	69
3.2.1. Opća fizikalna svojstva	69
3.2.1.1. Gustoća i molarni volumen	69
3.2.1.2. Termička svojstva	69
3.2.2. Strukturna i morfološka svojstva	69
3.2.2.1. PXRD	69
3.2.2.2. Vibracijska spektroskopija – Ramanova i IR spektroskopija	69
3.2.2.3. MAS NMR	70
3.2.2.4. SEM-EDS	71
3.2.3. Određivanje udjela iona V^{4+}	71
3.2.4. Električna svojstva	71
3.2.5. Katalitička svojstva	72
3.2.5.1. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena	72
3.2.5.2. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama dekarboksilacije viših masnih kiselina	73
3.2.5.2.1. Ispitivanje katalitičkih svojstava odabranih stakala i staklo-keramika u termičkoj razgradnji masnih kiselina metodom TGA	73
3.2.5.2.2. Ispitivanje utjecaja dodatka katalizatora na termičku razgradnju stearinske kiseline spregnutim sustavom TGA-IR	74
3.2.5.2.3. Ispitivanje termičke razgradnje stearinske kiseline spregnutim sustavom STA-QMS	74

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	75
4.1. Priprava stakala i staklo-keramika.....	75
4.2. Serija 35Na10V-PNb	77
4.2.1. Opća fizikalna svojstva – gustoća, molarni volumen i termička svojstva	77
4.2.2. Strukturna svojstva.....	79
4.2.2.1. PXRD i SEM-EDS.....	80
4.2.2.2. Vibracijska spektroskopija	82
4.2.3. Električna svojstva	86
4.2.3.1. Kompleksna impedancijska ravnina i spektri električne provodnosti	86
4.2.3.2. DC provodnost i aktivacijska energija.....	88
4.2.3.3. Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti.....	91
4.2.4. Dielektrična svojstva	96
4.2.4.1. Spektri dielektrične permitivnosti.....	96
4.2.4.2. Dielektrični parametri – korelacija sa strukturnim svojstvima	97
4.2.4.3. Svojstva skaliranja spektara dielektrične permitivnosti	100
4.2.5. Električna relaksacija.....	101
4.2.5.1. Spektri električnog modula.....	101
4.2.5.2. Svojstva skaliranja spektara električnog modula	102
4.2.5.3. Mehanizmi električne relaksacije	103
4.3. Serija 35Na25V-PNb	107
4.3.1. Opća fizikalna svojstva – gustoća, molarni volumen i termička svojstva	107
4.3.2. Strukturna svojstva.....	109
4.3.2.1. PXRD i SEM-EDS.....	109
4.3.2.2. Vibracijska spektroskopija	111
4.3.3. Električna svojstva	114
4.3.3.1. Kompleksna impedancijska ravnina i spektri električne provodnosti	114
4.3.3.2. DC provodnost i aktivacijska energija.....	115
4.3.3.3. Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti.....	118
4.3.4. Utjecaj udjela V_2O_5 na svojstva stakala iz sustava $Na_2O-V_2O_5-P_2O_5-Nb_2O_5$	121
4.4. Serije 35Na-PNb, 35Na10Zn-PNb i 35Na10Al-PNb	124
4.4.1. Opća fizikalna svojstva – gustoća, molarni volumen i termička svojstva	124
4.4.2. Strukturna svojstva.....	127
4.4.2.1. PXRD i SEM-EDS.....	128
4.4.2.2. Vibracijska spektroskopija	129
4.4.2.3. MAS NMR	132
4.4.3. Električna svojstva	136

4.4.3.1. Kompleksna impedancijska ravnina i spektri električne provodnosti	136
4.4.3.2. DC provodnost i aktivacijska energija.....	138
4.4.3.3. Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti.....	140
4.5. Usporedba električnih svojstava svih serija stakala	143
4.5.1. Usporedba trendova DC provodnosti.....	143
4.5.2. Od ionskog do miješanog ionsko-polaronskog mehanizma električne vodljivosti.....	146
4.5.3. Usporedba svojstava skaliranja spektara električne provodnosti	148
4.6. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena.....	150
4.6.1. Ispitivanje katalitičkih svojstava stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena.....	150
4.6.2. Usporedba električnih i katalitičkih svojstava stakala i staklo-keramika	153
4.7. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama dekarboksilacije viših masnih kiselina.....	155
4.7.1. Ispitivanje katalitičkih svojstava stakala i staklo-keramika u termičkoj razgradnji masnih kiselina metodom TGA.....	155
4.7.2. Ispitivanje utjecaja dodatka katalizatora na termičku razgradnju stearinske kiseline spregnutim sustavom TGA-IR	160
4.7.3. Ispitivanje termičke razgradnje stearinske kiseline spregnutim sustavom STA-QMS.....	164
4.7.4. Usporedba dielektričnih i katalitičkih svojstava	166
§ 5. ZAKLJUČAK.....	168
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICÂ I SIMBOLA	172
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	177
§ 8. DODATAK	XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XLIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

NATRIJEVA NIOBATNO-FOSFATNA STAKLA I STAKLO-KERAMIKE – ELEKTRIČNI PRIJENOS I KATALITIČKA AKTIVNOST

Sara Marijan

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

U okviru ove doktorske disertacije pripravljena su stakla i staklo-keramike sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ s ciljem ispitivanja utjecaja sastava i (mikro)strukture na termička, električna i katalitička svojstva. Dodatak oksida prijelaznih metala ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$) i/ili intermedijera ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) već pri malim množinskim udjelima (10 %) značajno poboljšava termička i električna svojstva natrijevih fosfatnih stakala. Ovisno o sastavu, mehanizam električne vodljivosti mijenja se od ionskog, preko miješanog ionsko-polaronskog, do polaronskog, ukazujući na mogućnost ciljanog ugađanja električnih svojstava. U ionski vodljivim sustavima s 35 % Na_2O , zamjena P_2O_5 s Nb_2O_5 rezultira učinkom miješanih staklotvoraca, pri čemu optimalna svojstva pokazuju stakla s ~20 % Nb_2O_5 zahvaljujući miješanoj niobatno-fosfatnoj mreži koja olakšava prijenos iona Na^+ . Dodatak 25 % V_2O_5 rezultira miješanom ionsko-polaronskom vodljivošću, dok pri množinskim udjelima $\text{V}_2\text{O}_5 \geq 55$ % prevladava polaronska vodljivost. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika ispitana su u reakcijama epoksidacije ciklooktena i dekarboksilacije masnih kiselina, pri čemu uzorci bogati vanadijem pokazuju najbolju katalitičku učinkovitost.

(186 stranica, 79 slika, 24 tablica, 294 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: staklo / staklo-keramika / oksidi prijelaznih metala / učinak miješanih staklotvoraca / električna svojstva / katalitička svojstva / odnos struktura-svojstvo

Prvi mentor: dr. sc. Luka Pavić, v. zn. sur.

Drugi mentor: izv. prof. dr. sc. Jana Pisk

Rad prihvaćen: 3. rujna 2025.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Dominik Cinčić, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
2. dr. sc. Jasminka Kontrec, v. zn. sur., Institut Ruđer Bošković, Zagreb
3. dr. sc. Ana Šantić, zn. savj., Institut Ruđer Bošković, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SODIUM NIOBATE-PHOSPHATE GLASSES AND GLASS-CERAMICS – ELECTRICAL TRANSPORT AND CATALYTIC ACTIVITY

Sara Marijan

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

This doctoral dissertation investigates the preparation of glasses and glass-ceramics from the $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system, with the aim of studying influence of composition and (micro)structure on the thermal, electrical and catalytic properties. Incorporation of small amounts (10 mol%) of transition metal oxides ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$) and/or intermediates ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) significantly improves thermal and electrical properties of sodium phosphate glasses. Depending on composition, the electrical conductivity mechanism changes from ionic to mixed ionic-polaronic to polaronic, allowing fine-tuning of electrical properties. In ionically conductive systems with 35 mol% Na_2O , substituting P_2O_5 with Nb_2O_5 results in a mixed glass former effect, with optimal properties observed at ~20 mol% Nb_2O_5 due to a facilitating effect of mixed niobate-phosphate network on Na^+ transport. Introducing 25 mol% V_2O_5 leads to mixed ionic-polaronic conductivity, while ≥ 55 mol% V_2O_5 results in dominant polaronic transport. Catalytic properties of selected glasses and glass-ceramics are evaluated in cyclooctene epoxidation and fatty acid decarboxylation, with vanadium-rich samples showing the highest efficiency.

(186 pages, 79 figures, 24 tables, 294 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: glass / glass-ceramic / transition metal oxides / mixed glass former effect / electrical properties / catalytic properties / structure-property relationship

Supervisor 1: Dr. Luka Pavić, Senior research associate

Supervisor 2: Dr. Jana Pisk, Associate Professor

Thesis accepted: 3 September 2025

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Full Professor, Faculty of Science, Zagreb
2. Dr. Jasminka Kontrec, Senior Research Associate, Ruđer Bošković Institute, Zagreb
3. Dr. Ana Šantić, Scientific Advisor, Ruđer Bošković Institute, Zagreb

§ 1. UVOD

1.1. Fosfatna stakla i staklo-keramike: od električnog prijenosa do katalitičke aktivnosti

Suvremeni način života, napredak u znanosti i tehnološki razvoj teže izradi, razvoju i primjeni novih materijala poput fosfatnih stakala i staklo-keramika, koji imaju značajan potencijal u biomedicini, skladištenju radioaktivnog otpada te kao komponente u modernim optičkim i elektrokemijskim uređajima.¹ Posebnu pažnju ovi materijali privlače u istraživanju baterija, gdje mogu poslužiti kao elektroliti ili elektrode, ovisno o vrsti električne vodljivosti.¹⁻⁶ Budući da mehanizam električne vodljivosti ovisi o sastavu, a lokalno strukturno okruženje utječe na dinamiku nositelja naboja, najnovija istraživanja usredotočena su na proučavanje odnosa sastava, strukture i električnih svojstava s ciljem razvoja materijala poboljšane električne provodnosti, uz istodobno postizanje dobre kemijske i termičke stabilnosti.

Kako bi se optimirala fizikalno-kemijska svojstva fosfatnih stakala i nadišli nedostaci poput higroskopnosti i niske električne provodnosti, ovim staklima dodaju se modifikatori (npr. oksidi alkalijskih metala; $M_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O, \dots$), intermedijeri (npr. Al_2O_3, ZnO) i uvjetni staklotvorci kao što su oksidi prijelaznih metala (engl. *transition metal oxide*, TMO; npr. $Nb_2O_5, V_2O_5, MoO_3, WO_3$). Pripravom stakla određenog sastava može se kontrolirati mehanizam električne vodljivosti, pri čemu se ionska vodljivost opaža u fosfatnim staklima s M_2O ,⁷ dok stakla koja sadrže TMO pokazuju elektronsku (polaronsku) vodljivost,⁸⁻¹¹ a njihovom kombinacijom može se postići miješana ionsko-polaronska vodljivost (engl. *mixed ionic-polaronic conductivity*, MIPC).

Premda povećanje koncentracije nositelja naboja predstavlja jednostavan pristup poboljšanju električnih svojstava stakala, sve veći broj istraživanja ukazuje na ključnu ulogu strukturnih karakteristika u dinamici prijenosa iona i polarona. Najistaknutiji primjer ove ovisnosti je učinak miješanih staklotvoraca (engl. *mixed glass former effect*, MGFE),¹²⁻²⁶ koji se očituje nemonotonom promjenom ionske vodljivosti uslijed zamjene jednog staklotvorca s drugim uz stalan udio M_2O , postižući maksimum (ili minimum) za određeni sastav stakla. Dok je MGFE temeljito izučavan u oksidnim staklima s klasičnim staklotvorcima kao što su $B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5$ i TeO_2 ,¹²⁻²⁶ znatno je manje pažnje posvećeno sustavima s uvjetnim staklotvorcima poput TMO.^{27,28}

Dodatak TMO može imati višestruki utjecaj, uzrokujući (i) porast ionske vodljivosti povećanjem mobilnosti vodljivog kationa uslijed nastajanja miješane TMO-fosfatne mreže, što je opaženo u alkalijskim fosfatnim staklima koja sadrže MoO_3/WO_3 .^{27,28} Sličan je učinak primijećen i pri dodatku Nb_2O_5 ,^{29–32} no u literaturi nedostaje detaljna električna karakterizacija stakala iz sustava $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$, što odražava opći nedostatak istraživanja uvjetnih MGFE sustava. S druge strane, TMO može doprinijeti ukupnoj električnoj vodljivosti (ii) dodatnim elektronskim doprinosom ako je TM prisutan u dva ili više oksidacijskih stanja, kao što je slučaj u alkalijskim fosfatnim staklima s V_2O_5 , koja pokazuju MIPC.^{33–35}

Dok se električna svojstva oksidnih stakala i staklo-keramika koja sadrže TMO aktivno istražuju, radovi o njihovoj katalitičkoj primjeni ostaju ograničeni, usprkos tome što se u literaturi nalazi velik broj primjera sustava miješanih TMO s izvrsnim katalitičkim svojstvima u reakcijama oksidacije.³⁶ Posebno se ističu miješani oksidi koji sadrže vanadij, poput katalizatora iz sustava $\text{V}-\text{P}-\text{O}$,³⁷ $(\text{Mo})-\text{V}-(\text{Te})-\text{Nb}-\text{O}$ ³⁸ i $\text{Fe}-\text{V}-\text{O}$,³⁹ čija visoka katalitička aktivnost i selektivnost proizlaze iz prisutnosti dvostruke veze $\text{V}=\text{O}$ i sposobnosti vanadija da poprimi različita oksidacijska stanja.⁴⁰

Unatoč rezultatima koji ukazuju na ključnu ulogu amorfnih faza u katalitičkoj učinkovitosti miješanih oksida koji sadrže vanadij,⁴¹ amorfni materijali poput višekomponentnih oksidnih stakala i staklo-keramika nedovoljno su istraženi u usporedbi s kristalnim katalizatorima. Među rijetkim primjerima ističu se istraživanja fotokatalitičke učinkovitosti višekomponentnih oksidnih stakala i staklo-keramika koji sadrže $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ u razgradnji metilenskog modrila^{42,43} te kao katalizatora u termičkoj razgradnji viših masnih kiselina.^{44,45}

1.2. Ciljevi i hipoteze istraživanja

Cilj ovog istraživanja je pripremiti stakla i staklo-keramike iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ tehnikom naglog hlađenja taline te istražiti utjecaj sastava i (mikro)strukture na njihova termička, električna, dielektrična i katalitička svojstva.

U istraživanim serijama stakala i staklo-keramika, klasični staklotvorac (P_2O_5) sustavno je zamjenjivan s uvjetnim staklotvorcem (Nb_2O_5) dok su množinski udio Na_2O i drugog manjinskog oksida ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) držani konstantnima kako bi se istražio MGFE. Utjecaj vrste i količine drugog manjinskog oksida na proučavana svojstva ispitan je promjenom udjela V_2O_5 te njegovom zamjenom intermedijernim oksidima Al_2O_3 i ZnO , pri čemu je kod uzoraka koji sadrže V_2O_5 posebno istražena mogućnost postojanja MIPC.

Pretpostavka je da je stakla iz ovog sustava moguće pripremiti u širokom kompozicijskom području te da dodatak $V_2O_5/Al_2O_3/ZnO$ utječe na množinski raspon ugradnje Nb_2O_5 . Hipoteza je da proučavana svojstva pokazuju snažnu ovisnost o strukturnim promjenama uzrokovanim postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 , te o vrsti i udjelu drugog manjinskog oksida, s naglaskom na ključnu ulogu strukturnih karakteristika, poput međusobne povezanosti niobijevih/vanadijevih/aluminijevih/cinkovih poliedara s fosfatnim jedinicama.

Kako bi se istražio utjecaj sastava i strukture na mehanizme prijenosa nositelja naboja u proučavanim staklima i staklo-keramikama, detaljna (mikro)strukturna karakterizacija provedena je Ramanovom i infracrvenom (engl. *infrared*, IR) spektroskopijom, spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije (engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR) tehnikom vrtnje pri magičnom kutu (engl. *magic-angle spinning*, MAS) te difrakcijom rendgenskog zračenja u praškastom uzorku (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) i pretražnom elektronskom mikroskopijom s energijski razlučujućom rendgenskom spektrometrijom (engl. *scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy*, SEM-EDS). Uzorci koji sadrže vanadij dodatno su analizirani elektronskom paramagnetskom rezonancijom (engl. *electron paramagnetic resonance*, EPR). Termička svojstva ispitana su termogravimetrijskom analizom (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC), dok su (di)električna svojstva izučena impedancijskom spektroskopijom čvrstog stanja (engl. *solid-state impedance spectroscopy*, ss-IS) u širokom frekvencijskom i temperaturnom području. Analiza prikupljenih podataka temeljena je na analizi kompleksne impedancije, frekvencijski-neovisnog i frekvencijski-ovisnog dijela realne komponente električne provodnosti te kompleksne dielektrične permitivnosti.

Nadalje, s ciljem testiranja katalitičkih svojstava u reakcijama oksidacije različitih organskih supstrata, iz pripremljenih serija odabrani su uzorci stakala i staklo-keramika s optimalnim fizikalnim svojstvima, a dodatno je pripremljena serija vanadatno-fosfatnih (V_2O_5 - P_2O_5) stakala i staklo-keramika s visokim množinskim udjelom V_2O_5 ($\chi \geq 55\%$). Hipoteza je da stakla i staklo-keramike iz proučavanog sustava mogu djelovati kao učinkoviti katalizatori u reakcijama oksidacije, a na temelju prethodnih istraživanja koja ukazuju na ključnu ulogu vanadija u katalitičkoj aktivnosti,^{46,47} pretpostavka je da će uzorci s visokim množinskim udjelom V_2O_5 pokazati najbolja katalitička svojstva.

Odabrani uzorci stakala i staklo-keramika ispitani su kao katalizatori u reakcijama epoksidacije ciklooktena, praćenima plinskom kromatografijom (engl. *gas chromatography*, GC), pri čemu je testiran utjecaj udjela katalizatora i vrste korištenog oksidansa na katalitičku aktivnost i selektivnost prema željenom produktu. Također, katalitička aktivnost danih stakala i staklo-keramika ispitana je u reakcijama dekarboksilacije viših masnih kiselina. Utjecaj dodatka katalizatora na termičku razgradnju viših masnih kiselina praćen je s pomoću TGA, dok je razvoj CO₂ kvalitativno određen spregnutim sustavima termogravimetrijske analize s infracrvenom spektroskopijom (TGA-IR) te simultane termičke analize (engl. *simultaneous thermal analyzer*, STA) i kvadrupolne masene spektrometrije (engl. *quadrupole mass spectrometer*, QMS).

Istraživanje provedeno u okviru ove doktorske disertacije donosi nove spoznaje o (mikro)strukturnim, termičkim, električnim, dielektričnim i katalitičkim svojstvima stakala i staklo-keramika sustava Na₂O-(V₂O₅/Al₂O₃/ZnO)-P₂O₅-Nb₂O₅. Razumijevanje poveznice između sastava, (mikro)strukturnih značajki i ispitivanih svojstava pokazuje da se vrijednosti električne provodnosti i mehanizmi električne vodljivosti mogu precizno ugađati jednostavnim promjenama u sastavu, što je ključno za njihovu implementaciju u elektrokemijskim uređajima. Dodatni doprinos ovog istraživanja predstavlja ispitivanje katalitičkih svojstava oksidnih stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena i dekarboksilacije masnih kiselina, koje su od velike industrijske važnosti za proizvodnju epoksidnih smola i obnovljivog dizela, ukazujući na potencijalnu primjenu ovih materijala kao učinkovitih katalizatora.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Staklo

Staklo je jedan od najstarijih materijala koje čovjek koristi od davnina, no prije nego što je ovladao njegovom izradom, staklo je pronalazio u prirodi. Prva stakla koja je koristio bila su prirodna stakla, poput opsidijana, nastalog uslijed vulkanske aktivnosti, ili stakala nastalih pod utjecajem udara meteorita, poput impaktita i tektita.⁴⁸ Prema *Prirodoslovlju* Plinija Starijeg, staklo su otkrili fenički trgovci-moreplovci koji su, kuhajući na pješčanoj obali, koristili blokove natrona kao oslonac za kotlove, pri čemu je vatra rastalila kvarcni pijesak i natron, čijim je hlađenjem nastao proziran materijal – staklo.¹

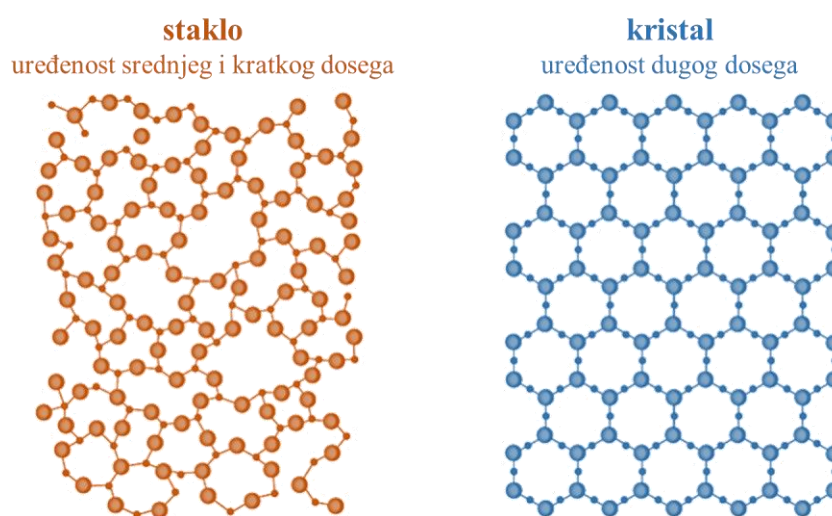
Prvi stakleni predmeti izrađivani su u Egiptu oko 2500. godine pr. Kr., dok je u 1. stoljeću pr. Kr. u Feniciji razvijena tehnika puhanja stakla, koja je omogućila preciznije oblikovanje te izradu tankog prozirnog stakla.¹ Veliki napredak u proizvodnji stakla dogodio se na prijelazu iz 18. u 19. stoljeće razvojem jeftinih postupaka za dobivanje natrijeva karbonata i uvođenjem učinkovitijih peći, što je početkom 20. stoljeća omogućilo automatizaciju, a sredinom 20. stoljeća revolucionarni „float“ proces postavio je temelje modernoj industriji stakla.¹

Danas je staklo neizostavan materijal u svakodnevnom životu, od kućanstva do moderne tehnologije, a suvremena istraživanja omogućuju razvoj novih stakala kao multifunkcionalnih materijala s primjenom u naprednim tehnologijama.¹

2.1.1. Definicija stakla

Prve definicije stakla bile su usredotočene na njegove osnovne karakteristike kao što su nekristalna struktura i način proizvodnje, te je staklo definirano kao „*nekristalni čvrsti materijal*“ ili „*anorganski produkt taljenja koji je ohlađen do čvrstog stanja bez kristalizacije*“. Iako su ove definicije obuhvaćale ključne aspekte stakla, imale su određena ograničenja. Postoje nekristalni čvrsti materijali, poput kserogela, koji nisu stakla, a staklo, koje ne mora nužno biti anorganskog podrijetla, ne nastaje isključivo hlađenjem taline, već može nastati i pod utjecajem povišenog tlaka, sinteriranjem, polimerizacijom ili taloženjem iz plinovite faze. Kako bi obuhvatile sve ove karakteristike, modernije definicije stakla uključivale su sljedeće: „*Staklo je homogena, izotropna nekristalna krutina koja nema unutarnje granice faza.*“^{1,48–51}

Na temelju pionirskog rada W. H. Zachariasena⁵² i kasnijeg istraživanja G. N. Greavesa,⁵³ dana je definicija: „*Na razini atoma, stakla su karakterizirana odsustvom translacijske simetrije.*“ Time se stakla razlikuju od kristalnih materijala jer ne posjeduju jediničnu ćeliju niti uređenost dugog dosega, zbog čega se nazivaju amorfnima, a usporedba strukture stakla i kristala dana je na slici 1. Međutim, smatrati stakla amorfnim krutinama s potpuno neuređenom strukturom nije ispravno, jer, uz uređenost kratkog dosega (engl. *short-range order*, SRO), ona posjeduju i stupanj uređenosti srednjeg dosega (engl. *medium-range order*, MRO). U oksidnim staklima, SRO se odnosi na koordinaciju kationa unutar poliedara, poput tetraedara u silikatnim staklima, dok MRO opisuje način povezivanja tih poliedara.^{1,48–51}



Slika 1. Shematski dvodimenzijski prikaz strukture amorfnih i kristalnih tvari.

Razvojem istraživanja tijekom godina stečene su nove spoznaje koje su pokazale da se stakla mogu pripremiti različitim metodama, poput sol-gel postupka koji omogućuje njihovu proizvodnju pri relativno niskim temperaturama, te da nisu sva stakla izotropna, što se očituje kod fosfatnih staklenih vlakana i stakala podvrgnutih procesu ionske izmjene. Osim toga, jedno od ključnih obilježja stakla jest tzv. staklasti prijelaz (engl. *glass transition*), koji predstavlja „*reverzibilni prijelaz iz viskoznog ili gumastog stanja u relativno čvrsto i krhko stanje.*“⁵⁴ Uzimajući u obzir ove spoznaje, u znanstvenoj zajednici posvećenoj izučavanju stakla dugo je bila uvriježena definicija stakla kao „*nekristalne krutine koja pokazuje staklasti prijelaz*“.⁵⁵

Međutim, nedostatak navedenih definicija jest u tome što ne pružaju jasno objašnjenje fenomena staklastog prijelaza, te zanemaruju nekoliko ključnih činjenica. Naime, termodinamički gledano, staklo se može definirati kao „*pothlađena, zamrznuta tekućina*“, što naglašava njegovu metastabilnost. Strukturno je staklo sličnije tekućoj fazi nego kristalnoj,

a ova definicija vrijedi neovisno o tome je li staklo nastalo hlađenjem taline ili drugim procesima. U konačnici, bilo pod utjecajem termičkog tretmana ili tijekom beskonačno dugo vremena, staklo teži kristalizaciji. Na temelju ovih spoznaja, najnoviju i sveobuhvatnu definiciju stakla predložili su E. D. Zanotto i J. C. Mauro,⁵⁵ a ključni pojmovi nužni za njezino razumijevanje dani su u tablici 1.

Tablica 1. Ključni pojmovi za razumijevanje definicije stakla

Pojam	Definicija
staklište	temperatura pri kojoj dolazi do strukturne relaksacije pothlađene tekućine odnosno nastajanja stakla
čvrsta tvar (krutina)	tvar u čvrstom agregacijskom stanju; atomska struktura je termodinamički stabilna, a kemijske veze dovoljno su jake da se međusobno povezane čestice opiru promjeni oblika i volumena
tekućina (kapljevina)	tvar u tekućem agregacijskom stanju; odlikuje se viskoznošću te poprima oblik posude u kojoj se nalazi
pothlađena tekućina	metastabilno stanje tekućine koja se nalazi na temperaturi između tališta i staklišta
kristal	materijal u čvrstom agregacijskom stanju s uređenom atomskom strukturom u periodičnoj rešetci
nekristalni materijal	materijal s neuređenom atomskom strukturom koji ne posjeduje jediničnu ćeliju niti uređenost dugog dosega
amorfni materijal	nekristalni materijal čija se struktura razlikuje od strukture u tekućem agregacijskom stanju te ne pokazuje staklasti prijelaz prilikom zagrijavanja
struktura stakla	struktura stakla slična je strukturi ishodišne pothlađene tekućine
zamrznuto stanje	privremeno, prolazno stanje vrlo sporog gibanja ili imobilizacije atoma
kristalizacija	dvostupanjski proces koji uključuje nukleaciju i kristalni rast

Autori ističu da se staklo na uobičajenoj vremenskoj skali doima čvrstom tvari, karakteriziraju ga mehanička otpornost i elastičnost, a može se izgrebati ili slomiti, baš kao i čvrsta tvar. No, za razliku od krutine, ono je viskozno i posjeduje neuređenu strukturu sličnu onoj pothlađene tekućine (engl. *supercooled liquid*, SCL) prema kojoj se kontinuirano relaksira, što ga čini sličnijim tekućinama. No stakla su termodinamički nestabilna te posjeduju jedinstvene karakteristike koje ih izdvajaju kao posebnu vrstu materijala. Za stakla je karakterističan staklasti prijelaz, koji označava staklište (engl. *glass transition temperature*), T_g , temperaturu pri kojoj dolazi do nastajanja stakla tijekom hlađenja taline, odnosno pri kojoj staklo tijekom zagrijavanja prelazi u SCL. Stoga konačna definicija glasi: „Staklo je neravnotežno, nekristalno čvrsto stanje tvari koje pokazuje staklasti prijelaz. Struktura stakla slična je strukturi ishodišne SCL, a spontanom relaksacijom stakla prelaze u SCL. Njegova krajnja sudbina je kristalizacija.“⁵⁵

2.1.2. Struktura stakla

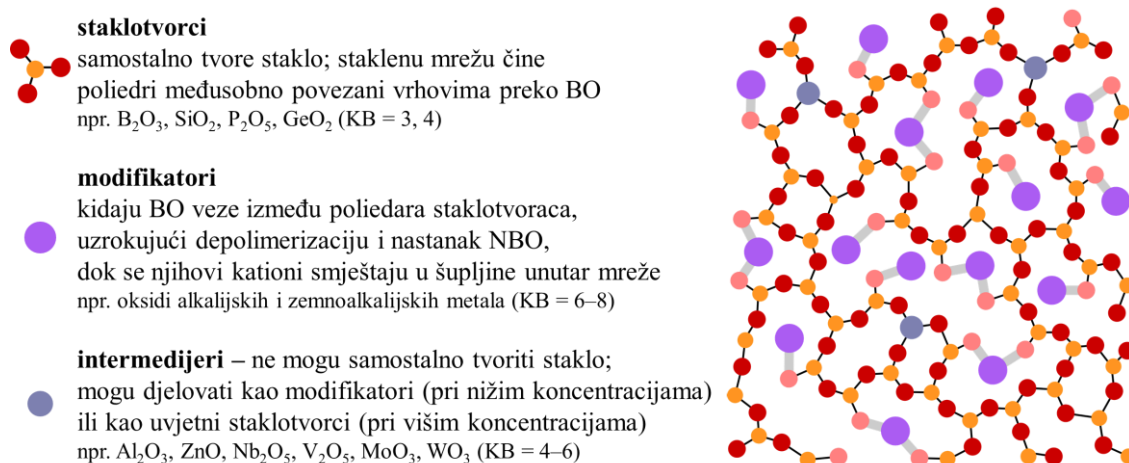
Među najranijim pokušajima povezivanja fenomena nastajanja stakla s njegovom strukturom ističu se opažanja V. M. Goldschmidta (1926.), prema kojemu oksidi opće formule R_nO_m , gdje su n i m brojevi kationa R odnosno aniona O^{2-} , tvore staklo kada omjer ionskih radijusa kationa i aniona iznosi između 0,2 i 0,4. U tom rasponu, kationi R su tetraedarski koordinirani s četiri kisikova atoma, zbog čega je V. M. Goldschmidt smatrao da staklo mogu tvoriti samo taline koje sadrže tetraedarski koordinirane katione. Iako je ova teorija bila isključivo empirijska i nije uzimala u obzir kemijsku prirodu veza, potaknula je daljnja istraživanja W. H. Zachariasena (1932.),⁵² koji je postavio jednu od najutjecajnijih teorija strukture stakla, poznatu kao teorija nasumične mreže (engl. *random network theory*).^{1,48–51}

Prema ovoj teoriji, staklo se sastoji od trodimenzijske (3D) prostorne mreže koju čine međusobno povezani koordinacijski poliedri, a da bi neki oksid mogao tvoriti staklo, mora zadovoljavati sljedeće uvjete: (i) atom kisika ne smije biti vezan na više od dva kationa, (ii) kationi moraju imati mali koordinacijski broj (KB = 3, 4), (iii) koordinacijski poliedri međusobno su povezani isključivo preko vrhova, i (iv) svaki koordinacijski poliedar mora dijeliti barem tri vrha s drugim poliedrima. Tipični oksidi koji zadovoljavaju navedena pravila su B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 i GeO_2 , budući da imaju $KB < 6$, a njihovi se poliedri povezuju vrhovima preko premošćujućih atoma kisika (engl. *bridging oxygen*, BO), tvoreći staklenu mrežu, zbog čega se nazivaju staklotvorcima (engl. *glass formers*).^{1,48–51}

Iako je Zachariasenova teorija pružila temeljno razumijevanje strukture stakla, ona se prvenstveno odnosi na okside koji samostalno mogu tvoriti staklenu mrežu. Međutim, mnoga stakla sadrže i modifikatore mreže (engl. *network modifiers*), poput oksida alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, čiji kationi poprimaju $KB \geq 6$. Njihov dodatak uzrokuje pucanje veza BO između poliedara staklotvoraca, što dovodi do depolimerizacije mreže i nastanka nepremošćujućih atoma kisika (engl. *non-bridging oxygen*, NBO), dok se kationi smještaju u nastale šupljine unutar mreže. G. N. Greaves je predložio modificirani model nasumične mreže (engl. *modified random network*, MRN),⁵³ kojim je proširio Zachariasenov koncept i preciznije opisao ulogu modifikatora u strukturi stakla. Greavesov model pokazuje da staklena mreža nije homogena, već se sastoji od dvaju područja, primarne mreže, građene od koordinacijskih poliedara staklotvoraca, i sekundarne mreže, koju čine kanali bogati ionima modifikatora (npr. Na^+ , Ca^{2+}), koji smanjuju povezanost primarne mreže.^{1,48–51}

Značajan doprinos klasifikaciji oksida koji mogu sudjelovati u izgradnji staklene mreže dao je K.-H. Sun,⁵⁶ koji je uveo koncept intermedijernih oksida (engl. *intermediate oxides*), među koje se ubrajaju Al_2O_3 i ZnO , kao i TMO, poput Nb_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 . Ovi oksidi ne mogu samostalno tvoriti staklo, već se ugrađuju u mrežu u kombinaciji s klasičnim staklotvorcima (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 i GeO_2), zbog čega se nazivaju uvjetnim staklotvorcima (engl. *conditional glass formers*). Dodatak ovih oksida stabilizira strukturu stakla, smanjuje sklonost kristalizaciji i povećava kemijsku stabilnost. Njihova uloga ovisi o udjelu u staklenoj mreži, te pri manjim koncentracijama djeluju kao modifikatori, kidajući veze BO i smanjujući stupanj polimerizacije, dok pri većim koncentracijama mogu djelovati kao staklotvorci, doprinoseći povezivanju mreže i povećavajući stabilnost stakla.^{1,48–51}

Klasifikacija oksida koji sudjeluju u izgradnji staklene mreže i shematski dvodimenzijski prikaz strukture stakla dani su na slici 2.



Slika 2. Klasifikacija oksida koji sudjeluju u izgradnji staklene mreže i shematski dvodimenzijski prikaz strukture stakla koja uz staklotvorce sadrži modifikatore i intermedijere.

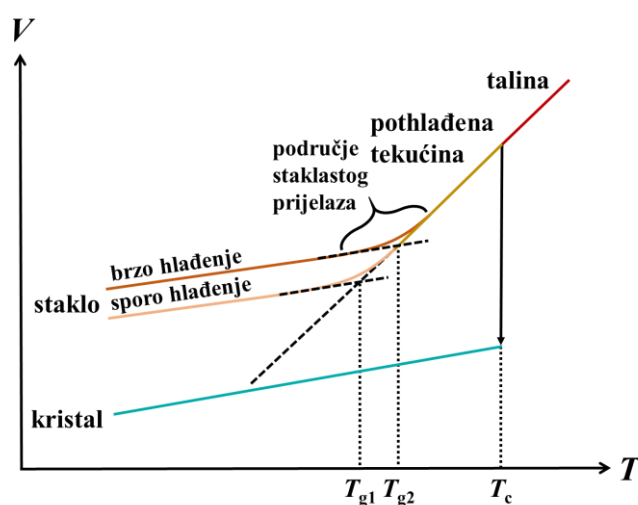
2.1.3. Priprava stakla

Staklo se može pripremiti različitim metodama, uključujući tehniku naglog hlađenja taline (engl. *melt-quenching technique*), sol-gel proces, plazma naštrecavanje (engl. *plasma spraying*), sprej pirolizu (engl. *spray pyrolysis*), kemijsku depoziciju iz plinovitog stanja (engl. *chemical vapor deposition*) i mehaničku amorfizaciju. Tehnika naglog hlađenja taline klasična je i najčešće korištena metoda, dok se ostale metode koriste kao alternativa za pripravu stakala koja nije moguće dobiti klasičnom metodom zbog visokih temperatura potrebnih za postizanje homogene taline ili izuzetno brzog hlađenja nužnog za sprječavanje kristalizacije.¹

U postupku naglog hlađenja taline ključan je odabir ishodnih spojeva, jer različiti spojevi, poput oksida, karbonata ili nitrata, imaju različit utjecaj na brzinu razgradnje i kemijske procese koji se zbivaju tijekom zagrijavanja i taljenja. Ishodni se spojevi važu u odgovarajućem stehiometrijskom omjeru, miješaju i zagrijavaju do temperature taljenja, pri čemu je optimizacija parametara sinteze, temperature i trajanja taljenja, ključna za postizanje homogenog stakla, smanjenje gubitaka uzrokovanih hlapljenjem te uklanjanje mjehurića. Talina se zatim naglo hladi, a dobiveno staklo podvrgava se postupku toplinskog popuštanja (engl. *annealing*) na temperaturi nešto nižoj od T_g kako bi se smanjila unutarnja naprezanja i poboljšala mehanička svojstva.¹

2.1.4. Od stakla do staklo-keramike

Proces nastajanja stakla tijekom hlađenja taline može se detaljno opisati s pomoću dijagrama ovisnosti volumena o temperaturi (slika 3). Prilikom hlađenja taline moguća su dva ishoda, kristalizacija ili pothlađivanje bez kristalizacije, što dovodi do nastanka stakla. Ovi fazni prijelazi definirani su temperaturama T_m i T_g , pri čemu T_m označava temperaturu taljenja (engl. *melting temperature*), odnosno kristalizacije (engl. *crystallization temperature*), T_c , dok je T_g temperatura prijelaza u staklastu fazu. Hlađenjem taline dolazi do postupnog smanjenja volumena, sve do temperature T_m , odnosno T_c , gdje se uspostavlja ravnoteža između tekućeg i čvrstog agregacijskog stanja. Ukoliko su uvjeti povoljni za kristalizaciju, odnosno ako postoji dovoljan broj nukleusa, a brzina rasta kristala je dovoljno velika, utoliko dolazi do naglog smanjenja volumena zbog nastanka pravilne kristalne strukture.

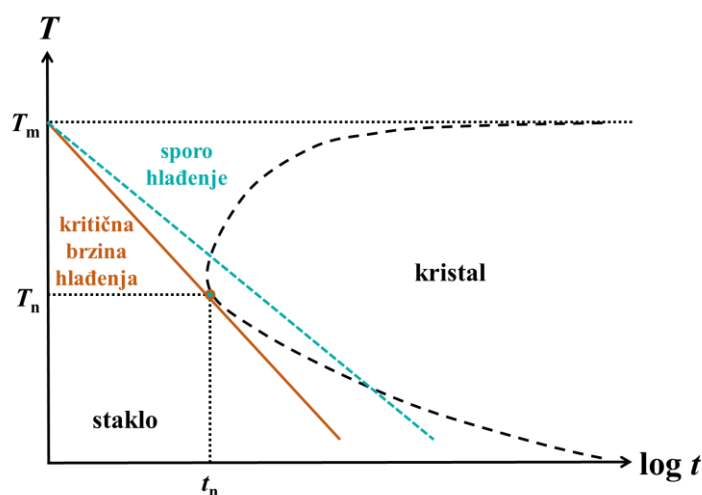


Slika 3. Dijagram ovisnosti volumena, V , o temperaturi, T , koji opisuje proces nastajanja stakla odnosno kristalizacije prilikom hlađenja taline.

Međutim, ako je brzina hlađenja taline dovoljno velika, kristalizacija izostaje, a talina prelazi u metastabilno stanje SCL. U ovom području, volumen se nastavlja kontinuirano smanjivati s padom temperature jer struktura ostaje neuređena i ne tvori pravilnu kristalnu rešetku. Daljnjim hlađenjem viskoznost naglo raste, a atomi se više ne mogu dovoljno brzo reorganizirati, pa dolazi do "zamrzavanja" strukture SCL, čime nastaje staklo, a taj se prijelaz očituje kao promjena nagiba krivulje u V - T dijagramu.^{1,48–51}

Treba naglasiti da, za razliku od kristalizacije, staklasti prijelaz nije nagli proces koji se zbiva pri točno određenoj temperaturi, već se odvija kontinuirano unutar temperaturnog raspona poznatog kao područje staklastog prijelaza. Štoviše, temperatura T_g , koja obilježava staklasti prijelaz, nije fiksna vrijednost već ona ovisi o brzini hlađenja. Pri sporijem hlađenju struktura SCL ima više vremena za prilagodbu, što rezultira manjim volumenom, većom gustoćom stakla i nižom vrijednošću T_g , dok brže hlađenje uzrokuje veći volumen i manju gustoću stakla te pomiče vrijednost T_g prema višim temperaturama.^{1,48–51}

Još jedan koristan način za vizualizaciju kinetike kristalizacije i razumijevanje uvjeta za nastanak stakla predstavljaju vremensko-temperaturne-transformacijske krivulje (engl. *time-temperature-transformation curve*, TTT curve). TTT-krivulja predstavlja granicu koja razdvaja područje nastanka stakla od područja kristalizacije, pri čemu najčešće poprima karakterističan oblik slova "C", a "nos" krivulje odgovara točki minimalnog vremena, t_n , potrebnog za kristalizaciju na temperaturi, T_n , ispod temperature T_m (slika 4).

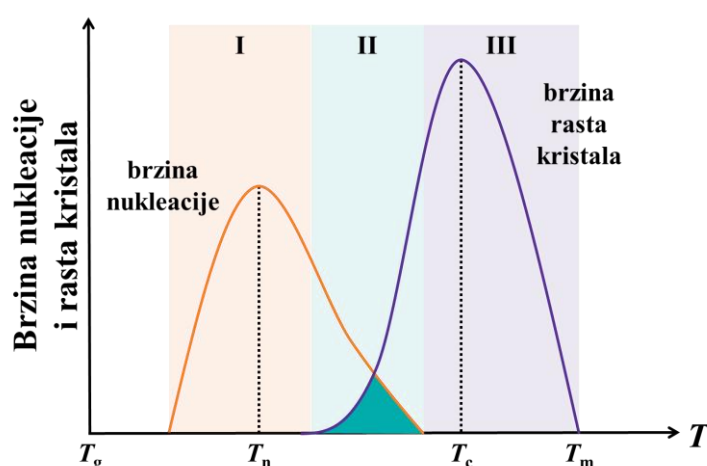


Slika 4. Vremensko-temperaturna-transformacijska (TTT) krivulja koja opisuje utjecaj brzine hlađenja taline na proces nastajanja stakla odnosno kristalizacije.

Ako je brzina hlađenja takva da pravac presijeca TTT-krivulju dvaput, na gornjem dijelu granice pri višoj temperaturi i na donjem dijelu granice pri nižoj temperaturi, unutar područja omeđenog TTT-krivuljom dolazi do djelomične kristalizacije, dok se ispod donjeg sjecišta pravca i TTT-krivulje proces kristalizacije zaustavlja. Nasuprot tome, ako pravac u potpunosti mimoilazi TTT-krivulju, brzina hlađenja je dovoljno velika da se izbjegne kristalizacija, omogućujući nastajanje stakla. Tangenta koja dodiruje “nos” TTT-krivulje pritom odgovara kritičnoj brzini hlađenja (engl. *critical cooling rate*, R_c), koja predstavlja minimalnu brzinu hlađenja potrebnu za izbjegavanje kristalizacije. Osim što pružaju uvid u uvjete potrebne za nastanak stakla i izbjegavanje kristalizacije, TTT-dijagrami također služe kao vrijedan alat u planiranju i optimizaciji procesa kristalizacije.^{1,48–51}

Kristalizacija je dvostupanjski proces koji uključuje: (i) nukleaciju, odnosno nastajanje kristalizacijskih centara (nukleusa), i (ii) rast kristala. TTT-dijagrami konstruiraju se praćenjem brzine nukleacije i rasta kristala kao funkcije temperature, pri čemu se ovi procesi opisuju Johnson-Mehl-Avrami mehanizmom,^{57–60} koji povezuje volumni udio kristalne faze s vremenskim i temperaturnim uvjetima, pružajući uvid u kinetiku kristalizacije.^{1,48–51}

Kao što je prikazano na slici 5, brzine nukleacije i rasta kristala pri kristalizaciji tijekom hlađenja taline pokazuju sličnu temperaturnu ovisnost. Temperatura maksimalne brzine nukleacije, T_n , označava temperaturu pri kojoj se postiže maksimalni broj nukleusa, dok se maksimalna brzina rasta kristala postiže na višoj temperaturi, T_c . Ovisnost brzine nukleacije i rasta kristala o temperaturi pokazuje tri karakteristična područja. U području I nastaju nukleusi, ali ne dolazi do rasta kristala. U području II, gdje se krivulje ovih dvaju procesa preklapaju, zbiva se kristalizacija, a brzina rasta kristala najveća je u području III.^{1,48–51}

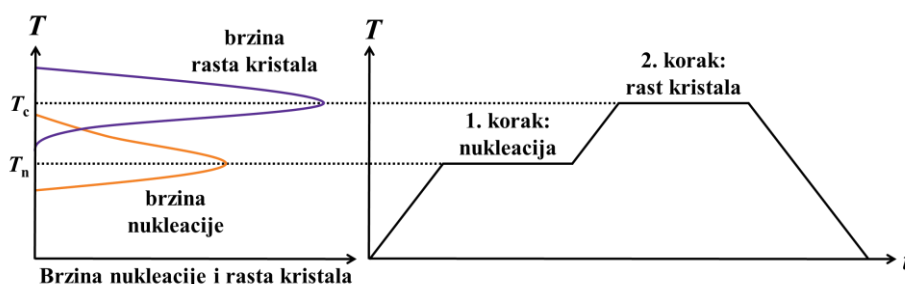


Slika 5. Ovisnost brzina nukleacije i kristalnog rasta o temperaturi, T .

unutar amorfne matrice).^{1,48–51}

Slika 6. Shematski dvodimenzijski prikaz strukture praškastog uzorka stakla i staklo-keramike dobivene kristalizacijom ishodnog stakla.

brzina hlađenja manja od kritične, što dovodi do djelomične kristalizacije.¹



Slika 7. Shematski prikaz postupka pripreme staklo-keramike kontroliranom kristalizacijom stakla u dva koraka.

2.2. Fosfatna stakla

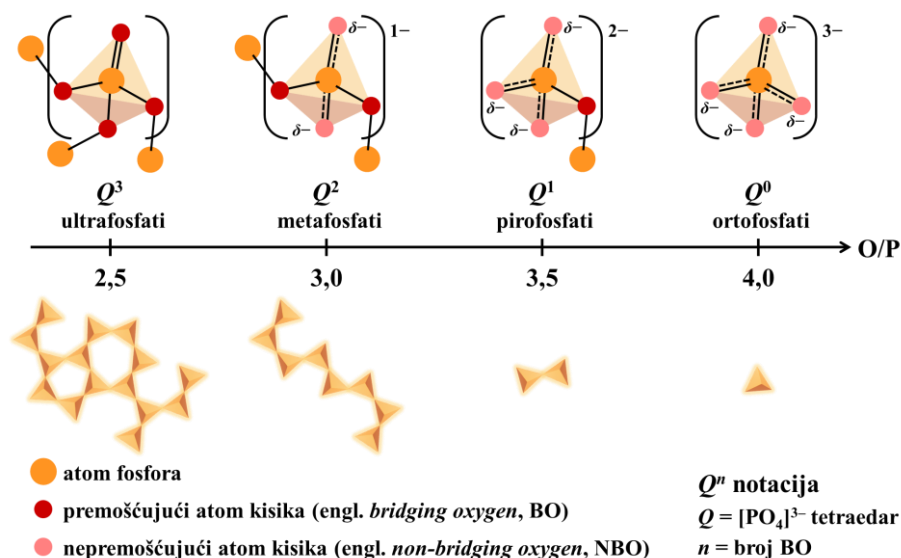
Fosfatna stakla predstavljaju važnu skupinu oksidnih stakala. Zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima poput niskog tališta i staklišta, niske viskoznosti taline, velikog termičkog koeficijenta širenja te visoke električne vodljivosti i kompozicijske fleksibilnosti, fosfatna stakla su se pokazala obećavajućima kao biokompatibilni materijali te materijali za skladištenje radioaktivnog otpada, a svoju primjenu nalaze i kao komponente u modernim optičkim i elektrokemijskim uređajima. Također su privukla pozornost u istraživanju i razvoju baterija u čvrstom stanju u kojima mogu poslužiti kao elektroliti ili elektrodni materijali.¹

Unatoč higroskopsnosti i nižoj kemijskoj stabilnosti fosfatnih stakala u usporedbi sa silikatnim staklima, njihova se svojstva mogu značajno poboljšati dodatkom modifikatora poput oksida alkalijskih metala te intermedijera kao što su TMO (Nb_2O_5 i V_2O_5), Al_2O_3 i ZnO , čija su struktura i utjecaj na fizikalno-kemijska svojstva detaljno razmotreni.

2.2.1. Struktura fosfatnih stakala

Fosfor je element pete skupine periodnog sustava elemenata, s pet valentnih elektrona ($[\text{Ne}]3s^23p^3$), a najčešće se pojavljuje u oksidacijskim stanjima +III i +V, pri čemu u spojevima s kisikom tvori fosforov(III) oksid, P_4O_6 , odnosno fosforov(V) oksid, P_4O_{10} (P_2O_5). Zbog stabilnosti oksidacijskog stanja +V, jedini fosforov oksid koji može djelovati kao staklotvorac je P_2O_5 , čija je osnovna strukturna jedinica fosfatni tetraedar $[\text{PO}_4]^{3-}$. Četiri valentna elektrona fosfora smještena su u sp^3 hibridizirane orbitale, dok peti elektron prelazi u 3d orbitalu, gdje sudjeluje u nastajanju π -veze s jednim od atoma kisika, tvoreći jednu dvostruku vezu $\text{P}=\text{O}$. Zbog preklapanja orbitala dolazi do nastanka π -vezujuće molekulske orbitale i delokalizacije valentnog elektrona, što rezultira jednakom duljinom veza $\text{P}-\text{O}$ u izoliranom tetraedru.^{61–64}

U fosfatnim staklima, osnovna gradivna jedinica je PO_4 tetraedar, koji povezivanjem preko zajedničkih atoma kisika može tvoriti različite strukturne motive, prikazane na slici 8. Ovisno o omjeru atoma kisika i fosfora, O/P, u staklu fosfatna mreža može poprimiti različite stupnjeve polimerizacije, koji se opisuju Q^n notacijom, gdje n označava broj BO po tetraedru. Ultrafosfatno staklo sastoji se od 3D mreže međusobno povezanih fosfatnih jedinica, pri čemu svaki $[\text{PO}_4]^{3-}$ tetraedar ostvaruje tri veze $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ i jednu dvostruku vezu $\text{P}=\text{O}$, tvoreći ultrafosfatnu mrežu, Q^3 . Međutim, ultrafosfatno staklo izrazito je higroskopsno te lako podliježe hidrolizi, razgrađujući se u fosfornu kiselinu, H_3PO_4 .^{63,64}



Slika 8. Shematski dvodimenzijski prikaz strukturnih motiva koji nastaju međusobnim povezivanjem tetraedara $[\text{PO}_4]^{3-}$ premošćujućim atomima kisika ovisno o omjeru atoma kisika i fosfora, O/P.

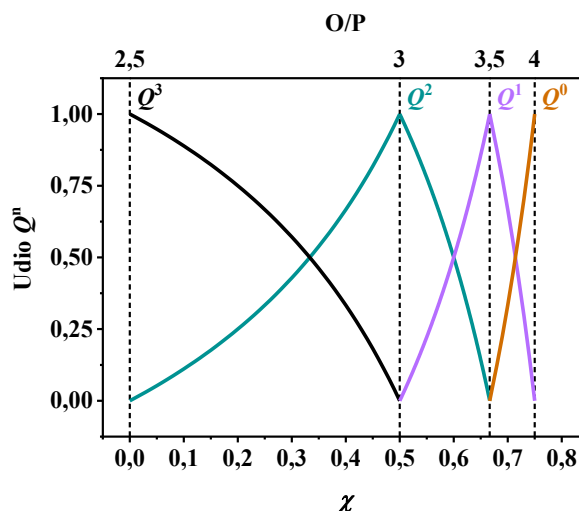
Kako bi se poboljšala kemijska stabilnost fosfatnih stakala, dodaju se modifikatori poput oksida alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Njihovim dodatkom dolazi do depolimerizacije 3D mreže ultrafosfatnog stakla, što rezultira nastankom lančastih i/ili prstenastih strukturnih motiva koje tvore metafosfatne jedinice, Q^2 , kod kojih svaki tetraedar ostvaruje dvije veze P–O–P. Daljnjim dodatkom modifikatora, jedinice Q^2 prelaze u dimerne pirofosfatne jedinice, Q^1 , a zatim u izolirane ortofosfatne jedinice, Q^0 , čija izražena sklonost kristalizaciji određuje GFR u polifosfatnom području.^{63,64} Ovisno o kemijskom sastavu stakla, koji određuje omjer O/P, fosfatna mreža stoga može poprimiti različite stupnjeve polimerizacije. Omjer O/P = 2,5 odgovara ultrafosfatnoj mreži Q^3 , dok omjer O/P = 3,0 opisuje fosfatnu mrežu građenu od metafosfatnih lanaca Q^2 . U strukturi fosfatnih stakala s omjerom O/P = 3,5 dominiraju pirofosfatne jedinice Q^1 , dok pri omjeru O/P = 4,0 dolazi do potpune depolimerizacije mreže i nastanka izoliranih ortofosfatnih aniona Q^0 .

2.2.2. Alkalijska fosfatna stakla

Dodatak oksida alkalijskih metala ($\text{M}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \dots$) modificira strukturu fosfatnih stakala, kidajući veze P–O–P, pri čemu nastaju veze P–O[−], čiji negativan naboj kompenzira interakcija s kationima modifikatora putem veza P–O[−]⋯M⁺. Stupanj depolimerizacije ovisi o količini dodanog M_2O , a proces depolimerizacije može se opisati pseudo-reakcijom^{63,64}:



Van Wazerov model opisuje raspodjelu jedinica Q^n u binarnim alkalijskim fosfatnim staklima $\chi\text{M}_2\text{O}-(1-\chi)\text{P}_2\text{O}_5$ te omogućuje izračun njihovih udjela na temelju sastava stakla (slika 9).^{63,64}



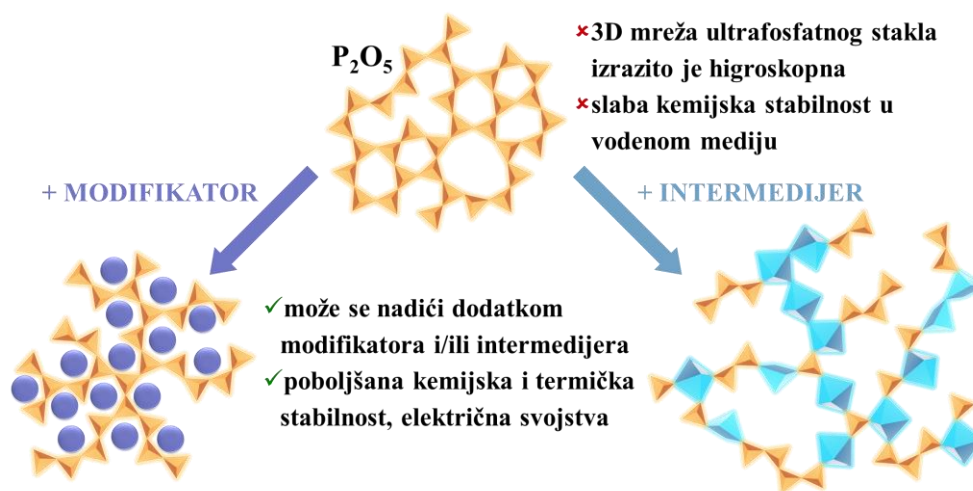
Slika 9. Raspodjela jedinica Q^n u binarnim alkalijskim fosfatnim staklima $\chi M_2O-(1-\chi)P_2O_5$.

U. Hoppe⁶¹ je predložio strukturni model koji opisuje način vezanja kationa modifikatora u ultrafosfatnim staklima te njihov utjecaj na gustoću pakiranja unutar fosfatne mreže. Na temelju istraživanja strukture kristalnih ultrafosfata, gdje su kationi modifikatora koordinirani s terminalnim atomima kisika fosfatnih jedinica Q^2 i Q^3 , zaključio je da sličan način vezanja postoji i u ultrafosfatnim staklima, pri čemu struktura i svojstva stakla ovise o broju dostupnih terminalnih atoma kisika koji koordiniraju katione modifikatora, M_{TO} . Definirao je dva područja: (i) područje $M_{TO} > KB_M$, gdje je broj terminalnih atoma kisika veći od KB kationa modifikatora, pri čemu kationi modifikatora ostaju izolirani u fosfatnoj mreži, i (ii) područje $M_{TO} < KB_M$, gdje broj dostupnih terminalnih atoma kisika nije dovoljan za koordinaciju svakog kationa modifikatora, pri čemu oni počinju dijeliti atome kisika, povezujući se preko zajedničkih vrhova ili bridova.^{61,64}

U binarnim ultrafosfatnim staklima, prijelaz iz područja $M_{TO} > KB_M$ u $M_{TO} < KB_M$ nastupa pri $\chi(M_2O) = 20\text{--}25\%$, a strukturne promjene pritom su praćene značajnim promjenama fizikalnih svojstava. Pri nižim udjelima M_2O ($\chi < 20\text{--}25\%$), gustoća opada s rastućim udjelom modifikatora jer se Q^3 mreža širi kako bi ugostila katione alkalijskih metala, dok smanjenje udjela veza $P\text{--}O\text{--}P$ i depolimerizacija jedinica Q^3 u jedinice Q^2 uzrokuju snižavanje T_g . Unatoč progresivnoj depolimerizaciji i zamjeni veza $P\text{--}O\text{--}P$ s vezama $P\text{--}O\text{--}M$, međusobno povezivanje kationa alkalijskih metala preko zajedničkih vrhova i bridova pri $\chi(M_2O) > 20\text{--}25\%$ stabilizira strukturu, što rezultira porastom gustoće i T_g .⁶⁴

2.2.3. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže intermedijerne okside

Osim dodatkom modifikatora, fizikalno-kemijska svojstva fosfatnih stakala mogu se značajno poboljšati uvođenjem intermedijernih oksida poput Al_2O_3 i ZnO te TMO kao što su Nb_2O_5 i V_2O_5 , a shematski prikaz utjecaja dodatka modifikatora i intermedijera na strukturu ultrafosfatnog stakla prikazan je na slici 10. Budući da uloga intermedijera u strukturi stakla ovisi o koncentraciji i načinu vezanja unutar staklene mreže, strukturna karakterizacija ovih sustava predmet je brojnih istraživanja, a spoznaje o načinu njihove ugradnje u strukturu alkalijskih fosfatnih stakala detaljno su obrađene u sljedećim poglavljima.



Slika 10. Shematski dvodimenzijski prikaz strukture ultrafosfatnog stakla i utjecaj dodatka modifikatora/intermedijera na strukturu ultrafosfatnog stakla.

2.2.3.1. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže Nb_2O_5

Brojna istraživanja pokazuju da dodatak Nb_2O_5 alkalijskim fosfatnim staklima značajno poboljšava kemijsku i termičku stabilnost, optička i električna svojstva ovih stakala,^{29,30,32,65–77} što ih čini obećavajućim materijalima za primjenu u optičkim uređajima,⁷⁸ kao elektrolitima u čvrstom stanju u baterijama u čvrstom stanju,⁷⁴ skladištenju radioaktivnog otpada⁷⁹ te biomedicinskim materijalima za regeneraciju kostiju.⁸⁰

Strukturni model stakala iz sustava $\chi\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{NaPO}_3$ predložen je na temelju istraživanja provedenih tehnikama MAS NMR,^{66,67} PXRD i neutronske difrakcije,⁶⁸ kojima je utvrđeno da se niobij ugrađuje u fosfatnu mrežu u obliku oktaedarskih jedinica NbO_6 . Ove jedinice sudjeluju u nastajanju miješanih niobatno-fosfatnih vrsta $\text{Nb}(\text{OP})_x(\text{ONb})_{(6-x)}$ ($1 \leq x \leq 5$) povezanih vezama $\text{P}-\text{O}-\text{Nb}$ i $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$. Dodatan uvid u strukturu ovih stakala dobiven je Ramanovom spektroskopijom^{32,73,75,76} te su definirani strukturni motivi koje jedinice NbO_6 tvore prilikom ugradnje u fosfatnu mrežu.

Pri nižim udjelima Nb_2O_5 , izolirani NbO_6 oktaedri okruženi su susjednim fosfatnim jedinicama te djeluju kao modifikatori, depolimerizirajući metafosfatnu mrežu, dok pri višim udjelima Nb_2O_5 poprima ulogu staklotvorca, pri čemu NbO_6 oktaedri sudjeluju u miješanim niobatno-fosfatnim jedinicama međusobno povezanim putem veza P-O-Nb . Međutim, daljnjim povećanjem udjela Nb_2O_5 , strukturom stakla počinju prevladavati lanci jedinica NbO_6 međusobno povezanih preko veza Nb-O-Nb , dok u staklima s najvišim udjelima Nb_2O_5 dolazi do klasteriranja NbO_6 oktaedara i nastanka 3D mreže u kojoj su oktaedarske jedinice međusobno povezane preko vrhova i bridova.^{32,73,75,76}

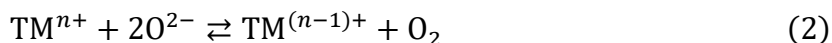
2.2.3.2. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže V_2O_5

Stakla koja sadrže vanadij pokazuju velik potencijal kao elektrodni materijali u tehnologiji baterija zahvaljujući visokoj elektronskoj vodljivosti, elektrokemijskoj i termičkoj stabilnosti te sposobnosti interkalacije iona alkalijskih metala.^{35,81–85} No, unatoč brojnim istraživanjima alkalijskih vanadatno-fosfatnih stakala u širokom rasponu sastava,^{33–35,86–93} razumijevanje odnosa između strukture i fizikalnih svojstava i dalje predstavlja izazov zbog složenih strukturnih značajki vanadijevih vrsta unutar fosfatne mreže.^{94–98}

Detaljna istraživanja provedena metodama MAS NMR i EPR^{93–95} te PXRD i neutronske difrakcije,⁹⁷ ukazuju da se vanadij može ugraditi u fosfatnu mrežu u obliku različitih poliedara VO_x ($x = 4, 5, 6$), uključujući tetraedarske (VO_4), kvadratno-piramidalne ili trigonalno-bipiramidalne (VO_5) te oktaedarske (VO_6) jedinice. Rezultati MAS NMR pokazuju da se u staklima iz sustava $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{NaPO}_3$,⁹⁴ pri nižim udjelima V_2O_5 ($\chi \leq 20\%$), vanadatne jedinice dominantno ugrađuju u fosfatnu mrežu u obliku jedinica VO_4 i VO_6 , pri čemu jedinice VO_4 djeluju kao staklotvorci, dok jedinice VO_6 imaju ulogu modifikatora. Porastom udjela V_2O_5 , udio jedinica VO_6 se smanjuje, izostajući u staklima s $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) > 20\%$. Pritom udio jedinica VO_4 raste, a pri najvišim udjelima V_2O_5 dolazi do promjene koordinacije vanadijevih vrsta iz tetraedarske u deformiranu pentaedarsku geometriju.

Ramanovom spektroskopijom stakala iz sustava $\chi\text{V}_2\text{O}_5-(100-\chi)\text{MPO}_3$ ($\text{M} = \text{Li},^{93} \text{Na}^{91}$) utvrđeno je da porastom udjela V_2O_5 dolazi do depolimerizacije metafosfatne mreže, pri čemu se jedinice VO_x povezuju s fosfatnim skupinama putem miješanih veza V-O-P , tvoreći miješanu vanadatno-fosfatnu mrežu. Daljnjim dodatkom V_2O_5 , strukturom stakla sve više dominiraju lanci jedinica VO_x međusobno povezanih putem veza V-O-V , dok pri najvišim udjelima dolazi do klasteriranja vanadijevih strukturnih jedinica.

Vanadijevi ioni u fosfatnim staklima mogu postojati u različitim oksidacijskim stanjima, najčešće IV i V, a prisutnost različitih oksidacijskih stanja iona prijelaznih metala (engl. *transition metal*, TM) u oksidnim staklima posljedica je redoks reakcije:



koja se odvija u talini tijekom pripreme stakala. Ravnoteža ove reakcije ovisi o različitim parametrima, uključujući uvjete sinteze (atmosfera, temperatura, trajanje taljenja), kemijski sastav stakla te redoks potencijal ishodnih spojeva, odnosno optičku bazičnost taline.

Prema Duffeyevom modelu optičke bazičnosti,⁹⁹ stabilizacija različitih oksidacijskih stanja iona TM u oksidnim staklima ovisi o polarizabilnosti iona O^{2-} , pri čemu dodatak oksida bazičnog karaktera povećava optičku bazičnost stakla, odnosno polarizabilnost iona O^{2-} i njihovu sposobnost doniranja elektrona ionima TM, a kako bi se očuvala elektroneutralnost sustava, ioni TM prelaze u više oksidacijsko stanje. Ovaj je trend opažen u alkalijskim vanadatno-fosfatnim staklima, gdje se udio iona V^{4+} smanjuje s porastom udjela V_2O_5 , stabilizirajući više oksidacijsko stanje V^{5+} .^{34,94,95}

2.2.3.3. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže Al_2O_3

Dodatak Al_2O_3 alkalijskim fosfatnim staklima već pri malim množinskim udjelima (do 10 %) značajno poboljšava njihovu kemijsku i termičku stabilnost te optička i električna svojstva, čineći ih perspektivnim materijalima za primjenu u optičkim uređajima,¹⁰⁰ skladištenje radioaktivnog otpada¹⁰¹ i kao elektrolita u baterijama u čvrstom stanju.^{102,103}

Rezultati MAS NMR istraživanja i računalnih simulacija molekulske dinamike pokazuju da se ioni Al^{3+} ugrađuju u fosfatnu mrežu u obliku različitih poliedara AlO_x ($x = 4, 5, 6$).^{102–111} U staklima iz sustava $50\text{Na}_2\text{O}-(50-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{Al}_2\text{O}_3$,¹⁰⁵ pri nižim udjelima Al_2O_3 ($\chi \leq 10\%$), ioni Al^{3+} se dominantno nalaze u obliku jedinica AlO_6 koje djeluju kao modifikatori, razarajući veze P–O–P i tvoreći miješane veze P–O–Al. Porastom udjela Al_2O_3 iznad 10 %, ioni Al^{3+} prelaze iz oktaedarske u tetraedarsku koordinaciju, preuzimajući ulogu staklotvoraca. Promjena koordinacije povezana je s omjerom O/P, pri čemu u metafosfatnim staklima (O/P = 3) dominiraju jedinice AlO_6 , dok u pirofosfatnim i ortofosfatnim sastavima (O/P > 3,5) prevladavaju vrste AlO_4 i AlO_5 .^{102–111}

2.2.3.4. Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže ZnO

Alkalijska fosfatna stakla koja sadrže ZnO ističu se niskim talištem i izvanrednom kemijskom stabilnošću,^{112–117} što ih čini pogodnima za tehničke primjene poput brtvljenja,^{112,118} dok visoki indeks loma otvara mogućnost njihove primjene u optičkim uređajima.¹¹³

Detaljna istraživanja strukture stakala sustava $\chi\text{ZnO}-(100-\chi)\text{NaPO}_3$,^{114,115} pokazuju da se pri nižim udjelima ZnO ($\chi \leq 20\%$), ioni Zn^{2+} nalaze u oktaedarskoj koordinaciji (ZnO_6) te djeluju kao modifikatori, smještajući se između fosfatnih skupina na krajevima lanaca i uzrokujući depolimerizaciju fosfatne mreže. Pri višim udjelima ZnO ($\chi > 20\%$), koordinacija iona Zn^{2+} prelazi iz oktaedarske u tetraedarsku, preuzimajući ulogu staklotvorca i tvoreći miješane veze P–O–Zn, što rezultira kompaktnijom strukturom staklene mreže.

2.3. Električna svojstva oksidnih stakala i staklo-keramika

Zbog rastuće globalne potrošnje energije i potrebe za održivijim rješenjima, sve veća pozornost usmjerena je na razvoj natrijevih-ionskih baterija kao ekološki prihvatljivije i financijski isplativije alternative litijevim sustavima. U istraživanju naprednih materijala za izradu natrijevih-ionskih baterija, oksidna stakla i staklo-keramike ističu se kao obećavajući elektrolitni i elektrodni materijali, a razumijevanje poveznice između sastava, (mikro)strukture i električnih svojstava ključno je za njihovu uspješnu implementaciju.

U ovom poglavlju, detaljno su razrađeni mehanizmi ionske i polaronske vodljivosti te utjecaj strukturnih značajki na električna svojstva oksidnih stakala i staklo-keramika. Opisan je princip impedancijske spektroskopije čvrstog stanja, koja predstavlja jednu od najvažnijih metoda korištenih u ovom doktorskom radu. Detaljno su objašnjeni postupci obrade prikupljenih podataka, uključujući modeliranje impedancijskih spektra ekvivalentnim električnim krugom, analizu spektara električne provodnosti i dielektrične permitivnosti te *model-free* pristup njihovih skaliranja.

2.3.1. Važnost razvoja naprednih baterijskih sustava

S obzirom na ubrzan rast globalne potrošnje energije uslijed tehnološkog napretka, urbanizacije i promjene životnih navika, suvremeni energetska sustav suočava se s nizom izazova. S rastućim energetska potrebama raste i potreba za energetska mineralnim sirovinama, ali i za razvojem novih, održivijih, učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih izvora energije. Postojeći energetska sustav uvelike ovisi o fosilnim gorivima čijim izgaranjem nastaju staklenički plinovi te neizgorene čestice koje imaju negativne posljedice na okoliš i klimatske promjene.^{119,120}

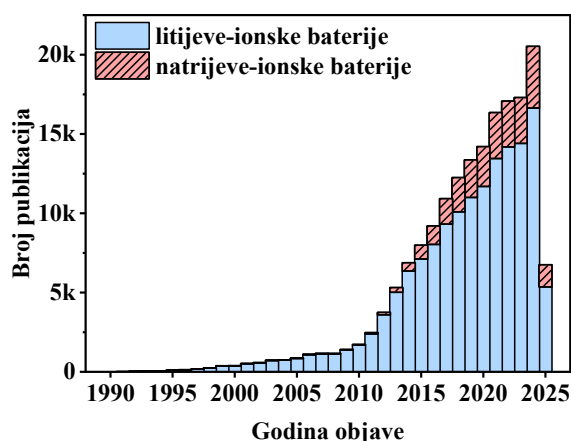
Kako bi se smanjila emisija stakleničkih plinova, potrebno je smanjiti ili promijeniti korištenje fosilnih goriva i prijeći na sustav koji se temelji na izvorima niske koncentracije ugljika, poput nuklearne energije i obnovljivih izvora energije kao što su potencijalna energija vodotoka, Sunčeva energija, kinetička energija vjetra, biomasa i dr. Budući da su zalihe neobnovljivih izvora energije kao što su fosilna goriva ograničene, tranzicija na obnovljive izvore energije je neizbježna.^{119,120}

U skladu s time, sve se veća pozornost pridaje razvoju naprednih sustava za pohranu energije, među kojima se nalaze i elektrokemijski sustavi za pohranu energije (engl. *energy storage systems*, ESS), koji predstavljaju učinkovito i pouzdano spremište električne energije. Elektrokemijski ESS nalaze široku primjenu u svakodnevnim uređajima poput prijenosnih elektroničkih uređaja i električnih vozila.^{119,120}

Suvremena tehnologija u velikoj se mjeri oslanja na litijeve-ionske baterije (engl. *lithium-ion batteries*, LIB), koje su se počele koristiti početkom 90-ih godina 20. stoljeća i ubrzo su postale glavni izvor napajanja za širok raspon uređaja, uključujući mobilne telefone, prijenosna računala i električna vozila.^{119,120} Ipak, troškovi njihove proizvodnje uvelike ovise o tržišnoj cijeni litija, koji čini tek ~0,002 % mase Zemljine kore, a prema podacima iz 2020. godine, procijenjene rezerve litija iznose ~18 Mt.¹²¹ Zbog ograničenih zaliha i rastućih troškova, sve je izraženija potreba za razvojem alternativnih baterijskih sustava koji mogu konkurirati LIB, a istovremeno su ekološki prihvatljiviji i financijski isplativiji.

Zahvaljujući rasprostranjenosti, obilju prirodnih izvora, netoksičnosti i nižoj cijeni natrija u odnosu na litij, posljednjih godina sve je veći interes usmjeren na razvoj natrijevih-ionskih baterija (engl. *sodium-ion batteries*, SIB) kao obećavajuće alternative LIB.^{122–126} Tome svjedoče rezultati pretrage baze podataka *Web of Science*,¹²⁷ koji pokazuju gotovo peterostruki porast broja znanstvenih radova posvećenih SIB u posljednjem desetljeću (slika 11). Premda su istraživanja i dalje prvenstveno usmjerena na LIB, vrijedi istaknuti da je u istom razdoblju broj publikacija o LIB porastao tek ~2,5 puta.

Za razliku od LIB, koje zahtijevaju skladištenje i transport pri 20–40 % napunjenosti zbog rizika otapanja bakrene folije, SIB omogućuju upotrebu jeftinije aluminijske folije kao kolektora struje i skladištenje u potpuno ispražnjenom stanju.¹²⁶ Osim toga, SIB su termički stabilniji te pokazuju mogućnost rada u širokom temperaturnom području, od –70 do 100 °C,¹²⁸ za razliku od LIB, koje su pouzdane unutar temperaturnog raspona od 20 do 60 °C, dok pri temperaturi ispod 0 °C njihova elektrokemijska učinkovitost naglo opada.¹²⁹



Slika 11. Usporedba broja publikacija po godini objave za litijeve- i natrijeve-ionske baterije.

Kao što je prikazano u tablici 2, natrij ima veću relativnu atomsku masu i veći ionski radijus u usporedbi s litijem, što čini SIB otprilike tri puta težima od LIB. Uz to, viši standardni elektrodni potencijal iona Na^+ rezultira nižim radnim naponom i gustoćom energije. Iako ovi nedostaci ograničavaju primjenu SIB u prijenosnim uređajima, ne predstavljaju prepreku za njihovu uporabu u stacionarnim sustavima skladištenja energije na razini mreže, gdje su sigurnost, dugovječnost i ekonomičnost važniji od visoke gustoće energije i snage.^{122–126}

Tablica 2. Usporedba svojstava natrija i litija

	Na	Li
zastupljenost u Zemljinoj kori / ppm	23600	20
ionski radijus / Å	1,02	0,76
relativna atomska masa	22,99	6,94
standardni elektrodni potencijal, E° / V	–2,71	–3,04
cijena M_2CO_3 (M = Li, Na) / USD/kg	~0,5 ¹³⁰	~8 ¹³¹
rasprostranjenost	svuda	70% u Južnoj Americi

Unatoč brojnim prednostima klasičnih baterija s tekućim elektrolitima poput LIB i SIB, porast potražnje za energijom zahtijeva razvoj baterija većeg kapaciteta, što u slučaju klasičnih baterija može predstavljati sigurnosni rizik zbog upotrebe visoko-zapaljivih tekućih organskih elektrolita. Stoga se posebna pažnja posvećuje istraživanju baterija u čvrstom stanju (engl. *all-solid-state batteries*, ASSB) u kojima bi se tekući organski elektroliti zamijenili sigurnijim i pouzdanijim anorganskim elektrolitima u čvrstom stanju (engl. *solid electrolyte*, SE). pri čemu ASSB nude niz prednosti poput veće stabilnosti, sigurnosti, visoke gustoće energije i snage te širokog temperaturnog područja djelovanja.¹³²

2.3.1.1. Oksidna stakla i staklo-keramike – napredni materijali za baterije

Oksidna stakla i staklo-keramike privukli su značajnu pozornost u istraživanju i razvoju baterija, gdje mogu služiti kao elektroliti ili elektrodni materijali, ovisno o tipu električne vodljivosti koji ih odlikuje (ionska, polaronska ili miješana ionsko-polaronska).¹⁻⁶

Za primjenu ovih materijala kao SE u ASSB, ključno je da posjeduju visoku ionsku provodnost, reda veličine $\geq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, kako bi se osigurala brza difuzija mobilnih iona, te istovremeno vrlo nisku elektronsku vodljivost, kako bi se spriječilo samo-pražnjenje uređaja.¹ Polaronska i miješana ionsko-polaronska vodljivost ključne su za primjenu u katodama, pri čemu u miješanim ionsko-polaronskim vodljivim sustavima oba doprinosa imaju važnu ulogu te redoks centri $\text{TM}^{n+}-\text{TM}^{(n-1)+}$ olakšavaju prijenos naboja tijekom interkalacije/deinterkalacije mobilnih iona, dok ionski doprinos omogućuje bržu difuziju mobilnih iona.¹³³

Prednost oksidnih stakala očituje se u njihovoj iznimnoj kompozicijskoj fleksibilnosti te jednostavnom oblikovanju i obradi. Osim toga, karakterizira ih izotropna ionska vodljivost, često viša od one analognih kristalnih faza, kao i izostanak granica zrna. Također, ciljanim odabirom sastava moguće je precizno kontrolirati mehanizam električne vodljivosti i koncentraciju nositelja naboja za specifične primjene.¹⁻⁶

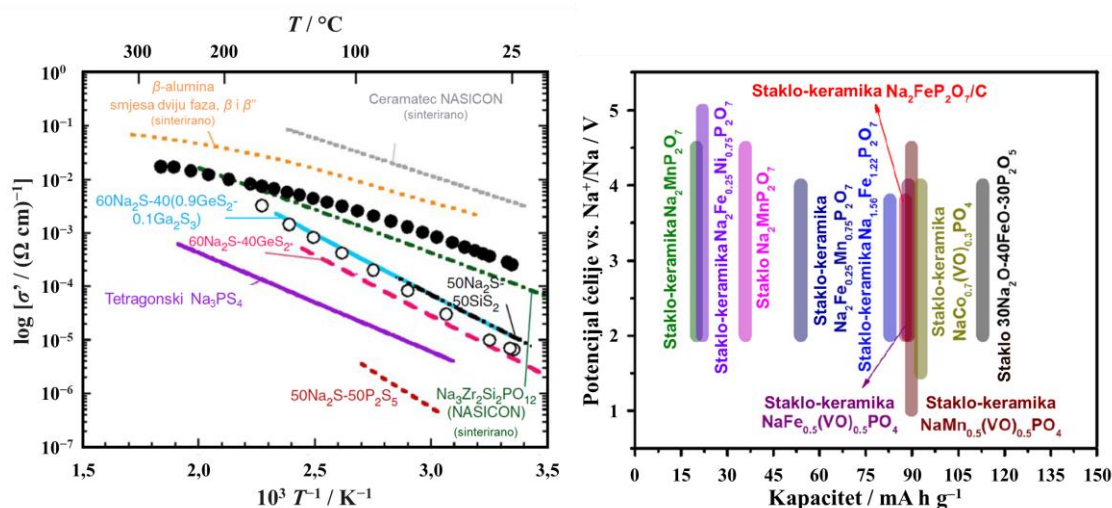
Osim promjenom sastava stakala, ugađanje električnih svojstava moguće je postići kontroliranom kristalizacijom stakla pri čemu nastaje staklo-keramika. Jedna od prednosti kontrolirane kristalizacije jest mogućnost stabilizacije metastabilnih kristalnih faza visoke ionske vodljivosti, koje je obično teško prirediti i stabilizirati kao zasebne faze, a kontrolirajući uvjete kristalizacije (vrijeme, temperatura, atmosfera) moguće je optimirati mikrostrukturu staklo-keramike i smanjiti negativan učinak granice zrna na električni transport.¹⁻⁶

2.3.1.2. Oksidna stakla i staklo-keramike – utjecaj na razvoj natrijevih-ionskih baterija

U istraživanju elektrolitnih materijala za primjenu u natrijevim ASSB, trenutno su poznate tri vrste anorganskih materijala koji pokazuju vodljivost iona Na^+ usporedivu s onom tekućih elektrolita. To su β/β'' -alumina, natrijevi superionski vodiči (engl. *Na^+ super ionic conductor*, NASICON) i kubična Na_3PS_4 kristalna faza.² Na slici 12(a) prikazana je usporedba temperaturnih ovisnosti električne provodnosti za različite materijale.

Premda je razvoj natrijevih stakala i staklo-keramika za primjenu kao SE ograničen zbog relativno niske vodljivosti, vrijedi istaknuti istraživanje T. Honme i suradnika⁷⁴ koje pokazuje da se oksidna stakla mogu koristiti kao učinkovito punilo u visoko-vodljivim kompozitnim

materijalima. Sinteriranjem smjese visoko-vodljive faze $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ NASICON tipa sa staklom sastava $60\text{Na}_2\text{O}-10\text{P}_2\text{O}_5-30\text{Nb}_2\text{O}_5$ u omjeru 9 : 1 pri 900°C tijekom 10 minuta, dobivena je mikrostruktura u kojoj je električni otpor granice zrna smanjen, čime je postignuto značajno poboljšanje električnih svojstava.



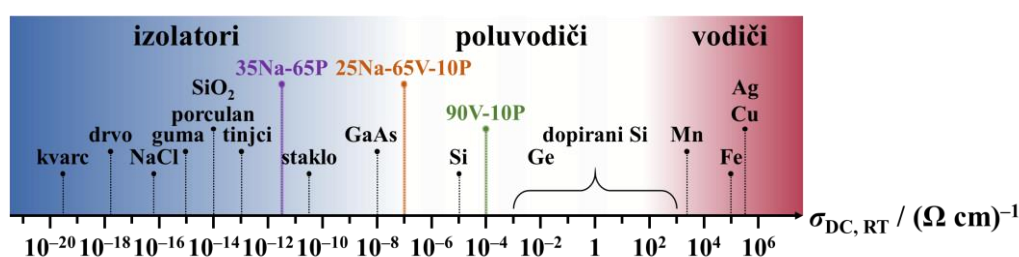
Slika 12. (a) Temperaturna ovisnost električne provodnosti različitih natrijevih-ionskih vodljivih sustava (prilagođeno prema referenci 134) i (b) ovisnost potencijala ćelije (u odnosu na Na^+/Na) i kapaciteta (po gramu aktivnog materijala) za različite katodne materijale za natrijeve baterije u čvrstom stanju (prilagođeno prema referenci 2).

S druge strane, stakla i staklo-keramike koji su privukli posebnu pažnju kao katodni materijali u SIB, temelje se na natrijevim fosfatnim sustavima koji sadrže jedan ili više TMO. Među istraživanim sustavima nalaze se natrijeva fosfatna stakla i staklo-keramike s oksidima željeza,^{135–137} mangana,¹³⁸ miješani sustavi s dva TMO kao što su oksidi željeza i nikla¹³⁹ te vanadija sa željezom,¹⁴⁰ manganom¹⁴¹ i kobaltom (slika 12(b)).¹⁴²

Vrijedi istaknuti da je u istraživanju katodnih materijala za primjenu u SIB značajna pažnja posvećena sustavima koji sadrže Na i TM poput V. Zahvaljujući izvrsnim elektrokemijskim svojstvima, strukturnoj stabilnosti i visokoj ionskoj vodljivosti, kao obećavajući materijali ističu se oksidi NASICON tipa iz Na–V–P sustava, poput $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.^{133,143,144} Štoviše, zbog niske elektronske vodljivosti, elektrokemijska učinkovitost ove kristalne faze poboljšana je dopiranjem ionima Nb^{5+} , što povoljno utječe na nastajanje redoks parova $\text{V}^{5+}-\text{V}^{4+}$ te olakšava prijenos iona Na^+ i smanjuje elektrodnu polarizaciju.^{145,146} Stoga, iznenađuje da slična istraživanja na analognom sustavu stakla dosad nisu provedena.

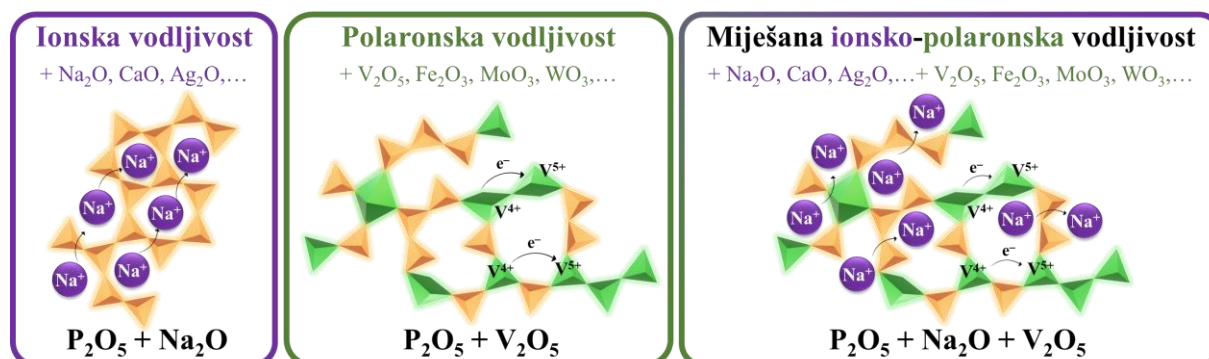
2.3.2. Električna vodljivost u oksidnim staklima i staklo-keramikama

Električna vodljivost posljedica je gibanja nositelja naboja (iona i/ili elektrona), a s obzirom na vrstu nositelja naboja razlikuju se ionska i elektronska (polaronska) vodljivost. Kao što je prikazano na slici 13, materijali se prema sposobnosti provođenja električne struje dijele na vodiče, poluvodiče i izolatore,¹⁴⁷ a na skali istosmjerne električne provodnosti (engl. *direct current*, DC), σ_{DC} , oksidna stakla nalaze se između izolatora i poluvodiča, pri čemu njihova vodljivost ovisi o sastavu, strukturnim značajkama i mehanizmu prijenosa naboja.^{12,35,98}



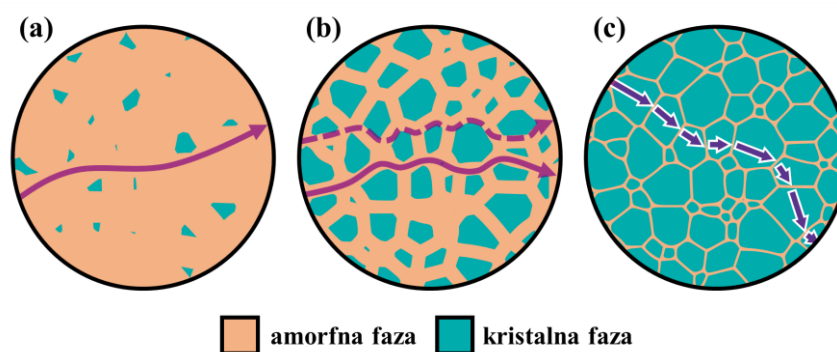
Slika 13. Istosmjerna električna provodnost, $\sigma_{DC,RT}$, za različite materijale, od vodiča i poluvodiča do izolatora,¹⁴⁷ s istaknutim vrijednostima za stakla različitih sastava: 35Na-65P,¹² 25Na-65V-10P³⁵ i 90V-10P⁹⁸.

Kao što je prikazano na slici 14, ionska vodljivost posljedica je difuzije iona kroz staklenu mrežu, a prisutna je u staklima koja sadrže mobilne ione, poput iona Ag^+ ili iona alkalijskih metala.¹² Polaronsku vodljivost pokazuju stakla koja sadrže ione TM prisutne u različitim oksidacijskim stanjima, pri čemu dolazi do preskoka elektrona s iona TM u nižem oksidacijskom stanju na ion TM u višem oksidacijskom stanju.⁹⁸ Kombinacijom oksida alkalijskih i prijelaznih metala postiže se miješana ionsko-polaronska vodljivost, pri čemu oba mehanizma doprinose ukupnoj električnoj vodljivosti.³⁵ Ovakvi sustavi omogućuju ugađanje ionskog i elektronskog doprinosa, čineći ih perspektivnim materijalima za primjenu u elektrokemijskim uređajima i sustavima za pohranu energije.¹³³



Slika 14. Shematski dvodimenzijски prikaz strukture fosfatnih stakala koja pokazuju ionski, polaronski i miješani ionsko-polaronski mehanizam električne vodljivosti.

S druge strane, električna svojstva staklo-keramike ne ovise samo o vrsti nositelja naboja, već i o vrsti i veličini kristalnih zrna (engl. *grain*), njihovoj raspodjeli te udjelu kristalne i amorfne faze.^{148–150} Primjerice, kod djelomično kristaliziranog stakla s malim udjelom kristalne faze (slika 15(a)), kristalni otoci nisu povezani, a nositelji naboja kreću se kroz dominantnu staklenu matricu (označeno punom linijom). Međutim, iako kristalni otoci u djelomično kristaliziranom staklu s većim udjelom kristalne faze još uvijek nisu povezani (slika 15(b)), oni mogu doprinijeti nastanku vodljivih puteva (engl. *conductive pathway*) koji omogućuju olakšani prijenos nositelja naboja povezivanjem strukturno neuređenih područja oko kristalnih otoka (označeno isprekidanom linijom). Daljnjim povećanjem udjela kristalne faze dolazi do povezivanja kristalnih otoka, te su u potpuno kristaliziranom staklu oni potpuno povezani, omogućujući gibanje nositelja naboja kroz kristalna zrna (slika 15(c)), a na ukupnu električnu provodnost dodatno može utjecati doprinos granice kristalnih zrna (engl. *grain boundary*).¹⁵¹



Slika 15. Shematski dvodimenzijски prikaz mikrostrukture i puteva vodljivosti u djelomično kristaliziranom staklu s (a) malim udjelom kristalne faze, (b) većim udjelom kristalne faze i (c) potpuno kristalizirano staklo. Slika je prilagođena prema referenci 151.

2.3.3. Ionska vodljivost

Ionska vodljivost u staklima posljedica je difuzije kationa ili aniona pod utjecajem električnog polja, a ovisi o koncentraciji i mobilnosti iona. Općenito se električna provodnost, σ , može izraziti kao produkt koncentracije pokretnih nositelja naboja, n_i , njihove mobilnosti, μ_i , i naboja:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i = n_i Z_i e \mu_i \quad (3)$$

gdje je Z_i valencija iona, a e elementarni električni naboj.⁷ Za detaljniji opis električne provodnosti u ionskim sustavima, može se primijeniti difuzijski model koji se temelji na izoliranim skokovima iona koji se nasumično gibaju (engl. *random walk model*) unutar staklene mreže.¹⁵² Prema ovom modelu, ioni se promatraju kao čestice koje osciliraju unutar potencijalne jame energije E_m karakterističnom frekvencijom ν_0 .

Prema Boltzmannovoj statistici, difuzijski koeficijent D ovisi o udaljenosti skoka d i geometrijskom faktoru α , te se može opisati izrazom:

$$D = \alpha d^2 v_0 \exp \left(-\frac{E_m}{k_B T} \right) \quad (4)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, a T temperatura u Kelvinima. Budući da su mobilnost iona i difuzijski koeficijent povezani Nernst-Einsteinovom jednadžbom:

$$\mu = \frac{ZeD}{k_B T} \quad (5)$$

σ pokazuje Arrheniusovu temperaturnu ovisnost karakterističnu za ionski vodljive materijale te se može izraziti kao:

$$\sigma = \frac{n(Ze)^2 \alpha d^2 v_0}{k_B T} \exp \left(-\frac{E_m}{k_B T} \right) \quad (6)$$

U kristalnim ionskim vodičima koncentracija nositelja naboja ovisi o nastajanju točkastih defekata poput Schottkyjevih (parovi kation-anion šupljina) ili Frenkelovih (parovi kationskih ili anionskih šupljina i intersticijskih iona), čija se koncentracija može opisati jednadžbom:

$$n = n_0 \exp \left(-\frac{E_d}{k_B T} \right) \quad (7)$$

gdje je n_0 ukupna koncentracija nositelja naboja, a E_d energija stvaranja para defekt-ion. Općeniti izraz za električnu provodnost tada glasi:

$$\sigma = \frac{n_0(Ze)^2 \alpha d^2 v_0}{k_B T} \exp \left(-\frac{(E_m + E_d)}{k_B T} \right) \quad (8)$$

Budući da u materijalima s visokim koncentracijama defekata, poput ionski vodljivih stakala, gustoća defekata ne ovisi značajno o temperaturi, te je omjer n/n_0 gotovo konstantan i znatno veći nego u kristalnim ionskim vodičima, aktivacijska energija električne provodnosti odgovara energiji migracije iona kroz staklenu mrežu.

Kako konstante u jednadžbi (8) nisu unaprijed poznate, uobičajeno se primjenjuje općenitiji oblik, a temperaturna ovisnost σ izražava se kao:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \quad (9)$$

pri čemu se vrijednosti predeksponencijskog faktora, σ_0 , i aktivacijske energije električne provodnosti, E , mogu odrediti na temelju eksperimentalnih mjerenja.¹⁵²

2.3.3.1. Mehanizmi ionske vodljivosti

Mehanizmi ionske vodljivosti u staklima mogu se opisati različitim teorijskim modelima koji uzimaju u obzir ključne čimbenike poput mobilnosti iona te interakcije s mrežom stakla, a među značajnijima, ističu se modeli jakog¹⁵³ i slabog elektrolita¹⁵⁴ te model relaksacije skoka.^{155–157}

Anderson-Stuartov model jakog elektrolita (engl. *strong electrolyte model*)¹⁵³ polazi od pretpostavke da su svi kationi potencijalni nositelji naboja te da je ukupna aktivacijska energija ionske vodljivosti u staklima, ΔE_A , rezultat dvaju doprinosa, elektrostatske energije vezanja (engl. *electrostatic binding energy*), ΔE_B , i energije naprezanja (engl. *strain energy*), ΔE_S :

$$\Delta E_A = \Delta E_B + \Delta E_S \quad (10)$$

ΔE_B opisuje Coulombove sile koje djeluju na kation koji se udaljava iz početnog ravnotežnog položaja, a odgovara energiji potrebnoj da se kation odvoji od NBO s kojim ostvaruje interakciju i pomakne na udaljenost jednaku polovici udaljenosti između dvaju susjednih NBO:

$$\Delta E_B = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{ZZ_0 e^2}{r + r_0} - \frac{ZZ_0 e^2}{\lambda/2} \right) \quad (11)$$

gdje su Ze i Z_0e električni naboji kationa alkalijskog metala (M) i aniona kisika (O), r i r_0 njihovi ionski radijusi, γ je parametar koji opisuje kovalentnu prirodu veze $O \cdots M$, a poistovjećen je s vrijednošću relativne dielektrične permitivnosti, ϵ_∞ , o kojoj će biti riječi u poglavlju 2.3.7.3., dok λ predstavlja duljinu preskoka između dvaju susjednih NBO. ΔE_S opisuje mehaničke sile koje ion mora savladati kako bi prilagodio strukturu staklene mreže i pomaknuo se iz jednog ravnotežnog položaja u drugi, a odgovara elastičnoj energiji potrebnoj za proširenje sfere mrežne šupljine iz radijusa r_D u radijus r :

$$\Delta E_S = 4\pi G(r - r_D)^2 \lambda \quad (12)$$

gdje je G modul smičnosti stakla (engl. *shear modulus*).¹⁵³

Ravaine-Souquetov model slabog elektrolita (engl. *weak electrolyte model*)¹⁵⁴ temelji se na analogiji između stakala i tekućina koje su slabi elektroliti, pri čemu se staklena mreža poistovjećuje s otapalom, a modifikatori poput oksida alkalijskih metala smatraju se otopljenom tvari.¹⁵⁸ Za razliku od modela jakog elektrolita, u ovom modelu ključan čimbenik nije mobilnost kationa, već njihova koncentracija, što znači da samo kationi koji nastaju disocijacijom oksida modifikatora mogu doprinijeti ionskoj vodljivosti. Dominantna energetska barijera koju kation mora savladati jest disocijacija od NBO s kojim ostvaruje interakciju. Nakon što se kation odvoji iz svog ravnotežnog položaja, postaje slobodan nositelj naboja i može migrirati kroz staklenu mrežu sve dok ne bude ponovno zarobljen na drugom NBO položaju.⁷

Disocijacija oksida alkalijskih metala može se opisati reakcijom:



gdje M_2O i MO^- predstavljaju nedisocirani i disocirani položaj kationa, dok je M^+ slobodni kation koji sudjeluje u prijenosu naboja.¹⁵⁴

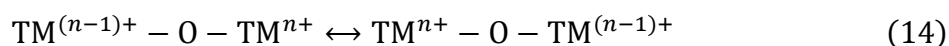
Unatoč različitim pristupima, i model jakog elektrolita i model slabog elektrolita vode do sličnih zaključaka, pri čemu se promjena električne provodnosti s udjelom modifikatora u oba slučaja povezuje s energijom stvaranja mobilnih iona, pri čemu O. L. Anderson i D. A. Stuart ističu smanjenje elektrostatske energije vezanja kao ključni faktor, dok D. Ravaine i J. L. Souquet naglašavaju energiju disocijacije kationa iz početnog ravnotežnog položaja. Međutim, granica između ovih dvaju modela nije strogo definirana, te se staklo ponaša kao slabi elektrolit kada je $\Delta E_B \gg \Delta E_S$, a u suprotnom poprima karakteristike jakog elektrolita.^{7,158} S. W. Martin i C. A. Angell¹⁵⁹ predložili su općeniti model ionske vodljivosti u staklima koji objedinjuje modele jakog i slabog elektrolita, a kako bi opisali disocijaciju u modelu slabog elektrolita uveli su koncept metastabilnih položaja, koji su energetske viši od ravnotežnih položaja. Metastabilni položaji predstavljaju lokalne minimume između minimuma ravnotežnih položaja i maksimuma energetske barijere, omogućujući privremenu stabilizaciju disociranih kationa i olakšavajući njihov prijenos.

Dublje razumijevanje frekvencijske ovisnosti električne provodnosti u staklima omogućeno je razvojem Funkeovog modela relaksacije skoka (engl. *jump relaxation model*, JRM),^{155–157} tj. MIGRATION (akronim za engl. *mismatch generated relaxation for the accommodation and transport of ions*) koncepta,^{160,161} koji se temelji na koreliranim skokovima iona i njihovoj snažnoj interakciji s lokalnim okruženjem. Ovaj model počiva na nekoliko ključnih pretpostavki: (i) mobilni ioni su iste vrste, (ii) broj dostupnih mjesta za skok veći je od broja mobilnih iona, (iii) mjesta za skok su iste vrste te (iv) odbijajuća međudjelovanja između mobilnih iona rezultiraju tzv. efektom kaveza, koji ograničava njihovo gibanje. Posljedično se ioni nalaze na određenim položajima i udaljenostima u ravnoteži s okolinom, dok njihov skok iz početnog ravnotežnog na novo mjesto uzrokuje neusklađenost (engl. *mismatch*) između nove pozicije i trenutnog rasporeda susjednih iona. Kako bi se uspostavila ravnoteža, ion može ili skočiti natrag na početni položaj (put jedne čestice), čime ne doprinosi električnoj provodnosti, ili ostati na novom položaju na način da se okolni ioni prilagode njegovoj promjeni položaja (put mnogo čestica), što rezultira uspješnim skokom i doprinosi prijenosu naboja.

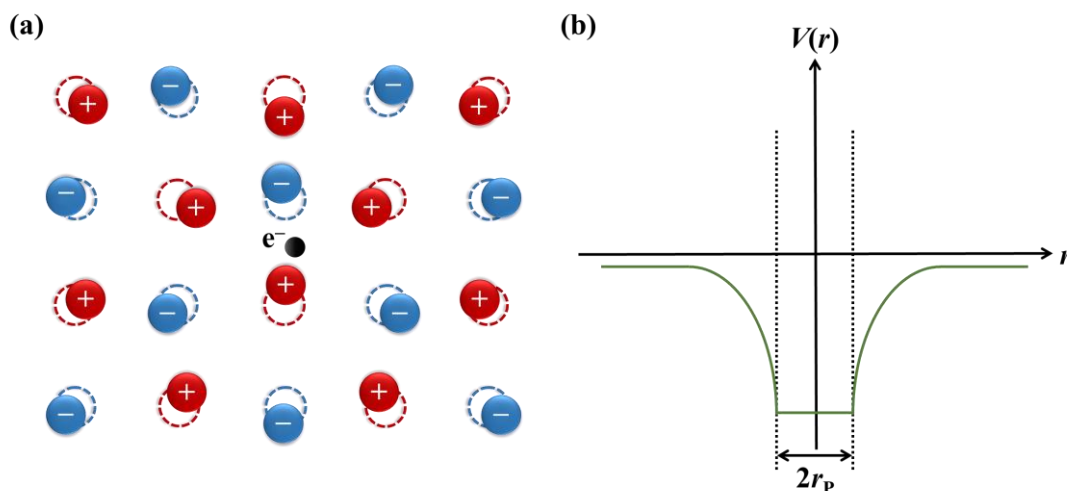
Ovaj model dobro opisuje frekvencijsku ovisnost električne provodnosti tj. ionsku dinamiku u različitim vremenskim intervalima. Na visokim frekvencijama, u tzv. području disperzije električne provodnosti, dominira put jedne čestice jer je vrijeme promatranja prekratko da bi došlo do neuspješnih skokova. Tako skraćivanjem vremena tj. povećanjem frekvencije raste udio uspješnih ionskih skokova, što rezultira porastom električne provodnosti (disperzijom). S druge strane, smanjenjem frekvencije raste broj neuspješnih skokova, što dovodi do smanjenja električne provodnosti, koja na niskim frekvencijama doseže konstantnu vrijednost, tzv. DC *plateau*, σ_{DC} , koja odgovara DC provodnosti kojoj pridonosi put mnogo čestica i gibanje iona dugog doseg. Uz to, ovaj model objašnjava i utjecaj temperature na ionsku vodljivost, pri čemu porast temperature ubrzava reorganizaciju okoline, povećavajući vjerojatnost uspješnih skokova i time električne provodnosti. Nasuprot tome, pri nižim temperaturama korelirani skokovi postaju sporiji, što smanjuje broj uspješnih preskoka iona i dovodi do smanjenja električne provodnosti.^{155–157}

2.3.4. Polaronska vodljivost

Oksidna stakla koja sadrže TMO, poput V_2O_5 , Fe_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , pokazuju polaronsku vodljivost koja se opisuje mehanizmom preskoka malog polarona (engl. *small polaron hopping mechanism*, SPHM).^{8–11} Budući da ioni TM mogu biti prisutni u različitim oksidacijskim stanjima, u takvim staklima prijenos naboja odvija se preskokom elektrona s iona TM u nižem oksidacijskom stanju na ion TM u višem oksidacijskom stanju prema reakciji:



Prilikom preskoka, elektron ostvaruje snažnu interakciju sa strukturnom mrežom stakla, uzrokujući distorziju rešetke (slika 16(a)). Zadrži li se elektron u novom položaju u blizini određenog iona tijekom vremenskog intervala duljeg od tipičnog perioda vibracija rešetke, susjedni ioni u njegovoj okolini imaju dovoljno vremena da se prilagode prisutnosti dodatnog naboja i zauzmu nove ravnotežne položaje. Elektron pritom biva zarobljen u potencijalnoj jami (slika 16(b)) te ne može napustiti svoj položaj sve dok se ne promjene položaji okolnih iona. Takav elektron, zajedno s induciranom deformacijom rešetke, naziva se *polaron*, te djeluje kao kvazičestica velike efektivne mase i određenog radijusa. Ako je potencijalna jama lokalizirana na jednom ionu, odnosno ako distorzija rešetke ima prostorni doseg sličan dimenzijama ćelije, takav se polaron naziva „*mali*“ polaron.^{8–11}



Slika 16. Shematski prikaz nastanka malog polarona: (a) distorzija rešetke uzrokovana preskokom elektrona pri čemu dolazi do pomaka okolnih iona koji zauzimaju nove ravnotežne položaje i (b) potencijalna jama u kojoj elektron biva zarobljen.

2.3.4.1. Mehanizam preskoka malog polarona

Na slici 17 prikazan je Mottov model preskoka elektrona između iona a i b u rešetci. Elektron se prvotno nalazi zarobljen u potencijalnoj jami na položaju a (slika 17(a)), dok termičke vibracije rešetke ne uzrokuju fononski potpomognut “slučajni događaj”, pri čemu dolazi do izjednačavanja energija potencijalnih jama položaja a na kojem se nalazi vezani elektron i položaja b najbližeg susjeda (slika 17(b)). U tom trenutku elektron može preskočiti s jednog iona na drugi, nakon čega biva zarobljen na položaju b (slika 17(c)).^{10,11}

Minimalna aktivacijska energija potrebna za preskok, W_H , dana je izrazom:

$$W_H = \frac{1}{2} W_P = \frac{e^2}{4\varepsilon_P r_P} \quad (15)$$

pri čemu je $\varepsilon_P = (1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_s)^{-1}$, gdje su ε_∞ i ε_s relativna dielektrična permitivnost i statička relativna permitivnost materijala o kojima će biti riječi u poglavlju 2.3.7.3., r_P je radijus polarona, a W_P je energija vezanja malog polarona jednaka ukupnoj potencijalnoj energiji elektrona i popratne distorzije rešetke. Treba istaknuti da aktivacijska energija slijedi prethodni izraz u slučajevima kada je udaljenost, R , između iona TM velika. Međutim, pri visokim koncentracijama iona TM, dolazi do preklapanja dvaju polarizacijskih oblaka, te W_H ovisi o udaljenosti R prema izrazu:

$$W_H = \frac{e^2}{4\varepsilon_P} \left(\frac{1}{r_P} - \frac{1}{R} \right) \quad (16)$$

Stoga, da bi polaron bio „mali“, njegov radijus mora biti veći od radijusa iona TM na kojem je elektron lokaliziran, ali manji od udaljenosti R između susjednih iona TM.

V. N. Bogomolov i D. N. Mirlin¹⁶² utvrdili su da za kristalni TiO₂ vrijedi:

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \quad (17)$$

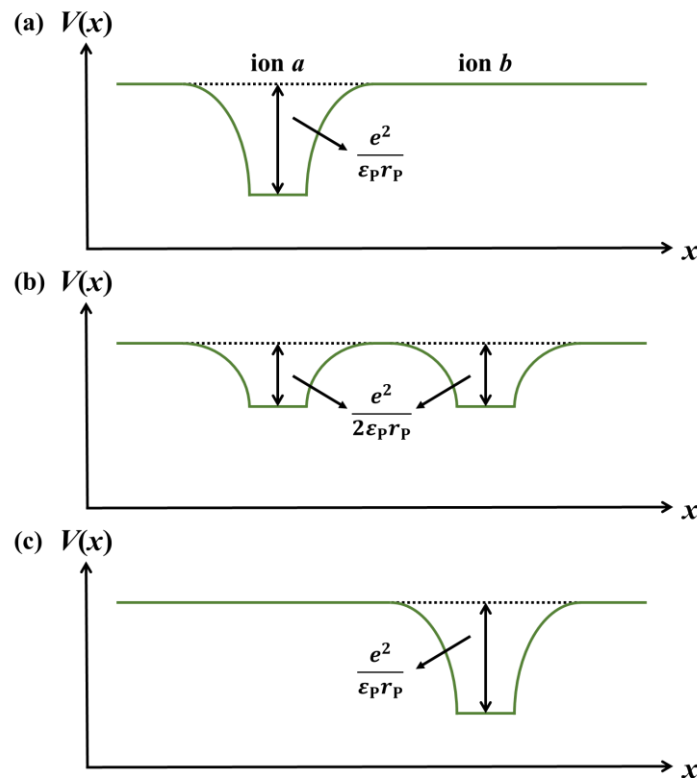
gdje je N broj iona TM po jedinici volumena, što znači da se radijus polarona smanjuje kako raste koncentracija iona TM.¹¹

U strukturno neuređenim materijalima ukupnoj aktivacijskoj energiji procesa preskoka polarona doprinosi dodatni član, W_D , koji proizlazi iz razlike u energiji između susjednih položaja iona a i b , uzrokovane razlikama u njihovom lokalnom okruženju, te izraz za ukupnu aktivacijsku energiju procesa preskoka polarona, W , poprima oblik:

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D + \frac{W_D^2}{16W_H} \quad (18)$$

a kada vrijedi $W_D < W_H$, W je približno jednaka:

$$W \approx W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (19)$$



Slika 17. Dijagram ovisnosti potencijalne energije, $V(x)$, o udaljenosti, x , koji prikazuje proces gibanja malog polarona: (a) prije preskoka, elektron se nalazi u potencijalnoj jami na položaju a , (b) u trenutku slučajnog događaja, kada su energije potencijalnih jama položaja a s vezanim elektronom i slobodnog položaja b jednake, elektron može prijeći s iona a na ion b i (c) nakon preskoka, elektron se nalazi u potencijalnoj jami na položaju b .

2.3.4.2. Austin-Mottova jednadžba za polaronsku provodnost

Električna provodnost, σ , ovisi o koncentraciji pokretnih nositelja naboja i njihovoj mobilnosti, a u oksidnim staklima koja sadrže TM, n i μ dani su izrazima¹⁶³:

$$n = CN \quad (20)$$

$$\mu = \left(\frac{eR^2}{k_B T} \right) P \quad (21)$$

gdje je C udio iona TM u nižem oksidacijskom stanju u odnosu na ukupnu količinu iona TM, N je ukupna koncentracija iona TM, R je prosječna udaljenost skoka polarona, a P je vjerojatnost preskoka polarona koja odgovara umnošku $P = P_1 P_2$, gdje P_1 odgovara vjerojatnosti „slučajnog događaja“, a P_2 vjerojatnosti preskoka elektrona u trenutku „slučajnog događaja“. Vjerojatnost P_1 opisana je umnoškom frekvencije fonona, ν_{ph} , i Boltzmannovog faktora koji uključuje minimalnu energiju potrebnu za ostvarenje „slučajnog događaja“, dok vjerojatnost P_2 ovisi o režimu gibanja polarona, a moguća su dva slučaja:

1. Adijabatski režim ($P_2 = 1$), u kojemu elektron može pratiti vibracije rešetke, a trajanje „slučajnog događaja“ dovoljno je dugo da dođe do preskoka elektrona na novi položaj:

$$P = \nu_{ph} \exp^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (22)$$

2. Neadijabatski režim ($P_2 \ll 1$), u kojemu je vrijeme potrebno za preskok elektrona dulje od trajanja „slučajnog događaja“, što znači da elektron može propustiti više „slučajnih događaja“ prije nego što preskoči na novi položaj, a vjerojatnost preskoka polarona dana je izrazom:

$$P = \nu_{ph} \exp^{-\frac{W}{k_B T}} \exp^{-2\alpha R} \quad (23)$$

gdje član $\exp^{-2\alpha R}$ opisuje preklapanje valnih funkcija položaja susjednih iona, odnosno vjerojatnost tuneliranja elektrona iz potencijalne jame.^{10,11}

Na temelju prethodnih izraza, I. G. Austin i N. F. Mott su formulirali opću jednadžbu za temperaturnu ovisnost električne provodnosti oksidnih stakala s polaronskim mehanizmom:

$$\sigma = \frac{\nu_{ph} e^2 C (1 - C)}{k_B T R} \exp^{-2\alpha R} \exp^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (24)$$

Ovaj se izraz može usporediti s jednadžbom (9) danom u poglavlju 2.3.3. koja opisuje Arrheniusovu temperaturnu ovisnost električne provodnosti. Na temelju eksperimentalnih mjerenja stoga je moguće odrediti vrijednosti predeksponencijskog faktora, σ_0 , i aktivacijske energije električne provodnosti. Iz predeksponencijskog faktora pritom se može izračunati vjerojatnost tuneliranja elektrona kako bi se odredilo je li režim gibanja polarona adijabatski ($\exp^{-2\alpha R} \approx 1$) ili neadijabatski ($\exp^{-2\alpha R} < 1$).⁸⁻¹¹

2.3.5. Učinak miješanih staklotvoraca

Na mobilnost nositelja naboja uvelike utječu strukturne karakteristike stakala, a najznačajniji primjer takve ovisnosti predstavlja MGFE. Ovaj učinak pronađen je u ionski vodljivim staklima koja sadrže dva ili više klasičnih staklotvornih oksida kao što su B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 i TeO_2 , a odlikuje se nemonotonom promjenom ionske vodljivosti do koje dolazi uslijed sustavne zamjene jednog staklotvorca drugim uz stalan udio oksida alkalijskog metala.^{12–26} Ionska vodljivost pritom postiže maksimum (ili minimum) za određeni sastav stakla što potvrđuje snažnu povezanost između mobilnosti iona alkalijskih metala i vrste strukturnih jedinica koje grade mrežu stakla. Osim utjecaja na ionsku vodljivost, zamjena dvaju staklotvoraca značajno utječe i na druga makroskopska svojstva stakala, pri čemu se učinak miješanih staklotvoraca odražava i u ovisnosti staklišta i gustoće o sastavu stakla.^{12–20,22–26}

Povećanje ionske vodljivosti pri sobnoj temperaturi među prvima su opazili A. Magistris i suradnici¹³ u staklima sustava $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$, gdje je postupnom zamjenom B_2O_3 s P_2O_5 postignuta veća električna provodnost u ternarnom sustavu u odnosu na binarna boratna i fosfatna stakla. Povećanje električne provodnosti autori su pripisali većoj mobilnosti kationa vezanih za BO_4^- tetraedre u odnosu na one povezane s Q^2 i Q^1 fosfatnim jedinicama. Na temelju ovih spoznaja, istraživanje učinka miješanih staklotvoraca prošireno je na sustave stakala s različitim staklotvornim oksidima, uključujući $M_2O-B_2O_3-P_2O_5$,^{12–22} $M_2O-B_2O_3-SiO_2$,²² $M_2O-P_2O_5-TeO_2$ ²³ i $M_2O-P_2O_5-GeO_2$.^{24,25} Cilj ovih istraživanja bio je steći dublji uvid u mehanizme koji uzrokuju povećanje vodljivosti pri zamjeni staklotvoraca, te razumjeti kako prisutnost drugog staklotvorca mijenja strukturu staklene mreže i utječe na prijenos iona.

Među istraživanim MGFE sustavima posebno se ističu alkalijska borofosfatna stakla, a primjenom spektroskopskih metoda, uključujući vibracijsku spektroskopiju te MAS NMR, omogućena je preciznija karakterizacija njihove lokalne strukture i dublje razumijevanje odnosa između strukturnih značajki i električnih svojstava. R. Christensen i suradnici¹² pokazali su da ionska vodljivost u staklima sastava $0,35Na_2O + 0,65[\chi B_2O_3 + (1-\chi)P_2O_5]$ dostiže maksimum pri $\chi = 0,4$, dok aktivacijska energija pokazuje minimum, što su povezali sa smanjenjem Coulombove energije vezanja iona Na^+ odnosno povećanjem njihove mobilnosti u miješanoj borofosfatnoj staklenoj mreži. Nastanak miješanih veza B–O–P pritom ima ključnu ulogu u povećanju ionske vodljivosti, a pozitivan MGFE pripisan je većoj polarizacijskoj moći iona P^{5+} u odnosu na ione B^{3+} , koji odvlače negativan naboj s jedinica BO_4^- , dovodeći do slabijeg vezanja Na^+ iona s jedinicama BO_4^- , i povećanja njihove mobilnosti.

Da je za povećanje ionske vodljivosti ključna prisutnost jedinica BO_4^- , svjedoče rezultati Ramanove i NMR spektroskopije natrijevih borofosfatnih stakala,^{17,21} koji pokazuju da raspodjela iona Na^+ u miješanoj borofosfatnoj mreži nije jednolika. Naime, pri nižim udjelima B_2O_3 , ioni Na^+ pretežito su vezani s fosfatnim skupinama, dok porastom udjela B_2O_3 preferirano ostvaruju interakcije s jedinicama BO_4^- . Porastu električne provodnosti pritom najviše doprinose ioni Na^+ iona vezani za jedinice BO_4^- , koji su zbog veće delokalizacije elektrona u ovim jedinicama mobilniji od iona Na^+ vezanih za fosfatne jedinice Q^2 i Q^1 . Međutim, pri višim udjelima B_2O_3 dolazi do promjene koordinacije bora iz tetraedarske u trigonsku, što rezultira smanjenjem ionske vodljivosti.

Dok je MGFE temeljito izučavan u oksidnim staklima s klasičnim staklotvorcima, znatno je manje pažnje posvećeno sustavima u kojima se klasični staklotvorac postupno zamjenjuje s uvjetnim staklotvorcima poput TMO. Među rijetkim istraživanjima ističu se istraživanja prirode električnog prijenosa i uloge strukturnih promjena uzrokovanih uvođenjem MoO_3 i WO_3 u ternarna fosfatna stakla sastava $40\text{M}_2\text{O}-(60-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{TMO}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{TMO} = \text{MoO}_3, \text{WO}_3$).^{27,28} Detaljna strukturna, termička i električna karakterizacija ovih sustava pokazuju da je mehanizam električne vodljivosti isključivo ionski, pri čemu postupna zamjena P_2O_5 s TMO dovodi do značajnog porasta električne provodnosti, čak do pet redova veličine, pri čemu električna provodnost pokazuje nemonotoni trend postizujući maksimum za određen udio TMO. Dodatkom TMO nastaje miješana volframatno/molibdatno-fosfatna mreža koja olakšava prijenos iona alkalijskih metala, što rezultira pozitivnim MGFE. Kao što je opaženo u klasičnim MGFE sustavima, ključnu ulogu u postizanju maksimalne ionske vodljivosti ima maksimalan broj miješanih veza P-O-TM .

Sličan trend uočava se i u staklima sustava $\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), gdje dodatak uvjetnog staklotvorca Nb_2O_5 značajno povećava ionsku vodljivost.²⁹⁻³² Ovaj učinak pripisuje se ugradnji oktaedarskih jedinica NbO_6 , koje povećavaju umreženost fosfatne staklene mreže putem miješanih veza P-O-Nb , kao što je detaljno opisano u poglavlju 2.2.3.1. Međutim, iako je povoljan utjecaj miješane niobatno-fosfatne (Nb-P) mreže na mobilnost iona alkalijskih metala potvrđen, sustavnih istraživanja električnih svojstava $\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ stakala i dalje nedostaje, a MGFE u ovim sustavima još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, što odražava opći nedostatak istraživanja uvjetnih MGFE sustava u literaturi. Ključni nedostatak većine provedenih istraživanja je izostanak detaljne analize strukturnih i električnih svojstava te njihove korelacije. Upravo iz tog razloga, cilj ove doktorske disertacije

je nadograditi postojeća saznanja sustavnim istraživanjem utjecaja sastava i strukture na električni prijenos u $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ staklima. Kako bi se utvrdio MGFE, provedena je postupna zamjena P_2O_5 s Nb_2O_5 uz konstantan množinski udio Na_2O , a dodatno je ispitan i utjecaj dodatka drugog manjinskog oksida ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$).

Treba napomenuti da dodatak TMO u sastav fosfatnih stakala može imati višestruki utjecaj. Osim što povećava ionsku vodljivost zbog depolimerizacije fosfatne mreže i nastanka miješane TMO-fosfatne mreže, što rezultira povećanjem mobilnosti vodljivog kationa, također može doprinijeti ukupnoj električnoj vodljivosti dodatnim elektronskim transportom ako je TM prisutan u dva ili više oksidacijskih stanja. Ovaj učinak posebno je izražen u alkalijskim vanadatno-fosfatnim staklima koja pokazuju MIPC, s obzirom na to da V_2O_5 može poprimiti različita oksidacijska stanja (najčešće IV i V) doprinoseći tako ukupnoj električnoj vodljivosti polaronskim transportom.^{33–35,86–93}

2.3.6. Miješana ionsko-polaronska vodljivost

MIPC se javlja u staklima koja sadrže i ione alkalijskih metala i ione TM, a očituje se minimumom električne provodnosti pri postupnoj zamjeni oksida alkalijskih metala s TMO. Ova pojava prvi je put opažena u staklima iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$,¹⁶⁴ gdje dodatak male količine Na_2O rezultira smanjenjem električne provodnosti, dok daljnje povećanje množinskog udjela Na_2O dovodi do ponovnog porasta. Sličan fenomen uočen je u analognim staklima iz sustava $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$,¹⁶⁵ u kojima postupna zamjena WO_3 s Li_2O uzrokuje pad električne provodnosti, s minimumom između 10 i 20 % množinskog udjela Li_2O , dok pri većim množinskim udjelima Li_2O , električna provodnost naglo raste.

J. C. Bazan i suradnici¹⁶⁵ nazvali su to ionsko-polaronski učinak (engl. *ion-polaron effect*), a minimum u trendu električne provodnosti objasnili interakcijom negativno nabijenih polarona s pozitivno nabijenim ionima Li^+ , koji zajedno tvore neutralne čestice koje ne doprinose električnoj provodnosti. Posljedično, ona pada postižući minimum pri određenom sastavu, dok stakla krajnjih sastava pokazuju dominantno polaronsku vodljivost (pri visokim udjelima TMO) odnosno dominantno ionsku vodljivost (pri visokim udjelima M_2O).

J. C. Bazan i suradnici¹⁶⁵ bili su prvi koji su pokušali objasniti mehanizam MIPC, no njihovo istraživanje bilo je ograničeno isključivo na električnu karakterizaciju, bez detaljne strukturne analize koja je ključna za razumijevanje odnosa sastava, strukturnih jedinica i mehanizma prijenosa naboja. Nakon njihovog istraživanja, brojni autori nastavili su ispitivati električna svojstva stakala koja sadrže okside alkalijskih i prijelaznih metala.

U staklima iz sustava $M_2O-MoO_3-P_2O_5$ ($A = Li, Na$) također je zamijećen minimum u električnoj provodnosti, no nije uspostavljena jasna korelacija između vrijednosti električne provodnosti, omjera Mo^{5+}/Mo_{ukupno} i sastava stakla.^{166,167}

S druge strane, u staklima sastava $40M_2O-(60-\chi)P_2O_5-\chi TMO$ ($A = Li, Na$; $TMO = MoO_3, WO_3$),^{27,28} udio iona TM^{n+} u nižem oksidacijskom stanju pokazao se zanemarivim, te je utvrđeno da je mehanizam električne vodljivosti isključivo ionski, dok ključnu ulogu u porastu električne provodnosti s povećanjem udjela TMO imaju strukturne značajke miješane TMO-fosfatne mreže. Štoviše, do istog zaključka došlo se istraživanjem polaronski vodljivih stakala iz binarnih sustava $(100-\chi)P_2O_5-\chi TMO$ ($TMO = MoO_3, WO_3, V_2O_5$),^{28,98,168,169} gdje, unatoč niskim vrijednostima omjera TM^{n+}/TM_{ukupno} , porast udjela TMO rezultira visokom električnom provodnošću, što je pripisano nastanku kontinuiranih $TM^{n+}-O-TM^{(n-1)+}$ lanaca, što dodatno potvrđuje da je struktura staklene mreže, a ne udio iona TM^{n+} u nižem oksidacijskom stanju, ključna za polaronski prijenos.

Značajan doprinos razumijevanju miješane ionsko-polaronske vodljivosti pružaju istraživanja stakala sustava $(30-\chi/2)M_2O-(30-\chi/2)ZnO-40P_2O_5-\chi TMO$ ($M = Li, Na, Ag$; $TMO = MoO_3, WO_3$),¹⁷⁰⁻¹⁷⁵ koja pokazuju da se postupnom zamjenom M_2O s TMO mehanizam električne vodljivosti mijenja od dominantno ionskog prema dominantno polaronskom, ukazujući na mogućnost ugađanja električnih svojstava jednostavnim promjenama sastava. Utvrđeno je da klasteri povezani vezama $W^{5+}-O-W^{6+}$ olakšavaju elektronski prijenos i značajno povećavaju vodljivost, dok u staklima s visokim udjelom MoO_3 takvi klasteri nisu prisutni te se MoO_x poliedri ugrađuju u fosfatnu mrežu tvoreći veze $P-O-Mo$ koje omogućuju neovisan ionski i polaronski prijenos.

Među sustavima stakala koja pokazuju MIPC, posebna je pažnja posvećena alkalijskim vanadatno-fosfatnim staklima, a detaljnom analizom njihovih strukturnih značajki i električnih svojstava pokazano je da se mehanizam električne vodljivosti mijenja s omjerom $r = [M_2O]/([V_2O_5] + [P_2O_5])$.^{33-35,86-90} Stakla s nižim vrijednostima r bogata su vanadijem te pokazuju dominantno polaronsku vodljivost, postižući najviše vrijednosti električne provodnosti, dok u staklima s višim vrijednostima r , koja sadrže visok udio M_2O , prevladava ionska vodljivost, a stakla sa srednjim vrijednostima r pokazuju MIPC.

Rezultati istraživanja provedenih EPR, Ramanovom spektroskopijom i ss-IS pokazuju da stakla iz sustava $Li_2O-V_2O_5-P_2O_5$ s visokim udjelom V_2O_5 ($\chi = 70\%$) postižu najveću električnu provodnost zahvaljujući visokom stupnju umreženosti jedinica VO_x u dominantno vanadatnoj

mreži, što omogućuje učinkovit preskok elektrona duž veza $V^{4+}-O-V^{5+}$. Međutim, povećanjem udjela Li_2O dolazi do razaranja vanadatne mreže, što dovodi do povećanja udaljenosti između iona V^{4+} i V^{5+} , otežavajući polaronski transport i smanjujući ukupnu električnu provodnost.^{92,93}

Usprkos brojnim istraživanjima ovih složenih sustava, mehanizmi električne vodljivosti u ionsko-polaronskim staklima još uvijek nisu u potpunosti razjašnjeni, što naglašava potrebu za detaljnim strukturnim i električnim ispitivanjima kako bi se steklo dublje razumijevanje utjecaja sastava, oksidacijskih stanja TM i njihove uloge u prijenosu naboja. Iz tog razloga, jedan od ciljeva ove doktorske disertacije jest nadograditi postojeća saznanja o utjecaju dodatka V_2O_5 u alkalijska (niobatno)-fosfatna stakla kroz sustavno istraživanje povezanosti sastava i strukture s električnim prijenosom u $Na_2O-V_2O_5-Nb_2O_5-P_2O_5$ staklima, kao i ispitati mogućnost postojanja MIPC u ovom sustavu, što je omogućeno primjenom *model-free* postupaka skaliranja spektara električne provodnosti.

2.3.7. Impedancijska spektroskopija

Metoda ss-IS je nedestruktivna metoda koja se koristi za karakterizaciju električnih i dielektričnih svojstava različitih materijala, od ionskih i miješanih ionsko-elektronskih vodiča te poluvodiča do dielektrika i izolatora. Ispitivani uzorci mogu biti različitih geometrija i oblika (monolitni uzorci, praškasti materijali, jedinični kristali, tanki filmovi, gelovi i tekućine), a mjerenja se mogu provoditi u različitim uvjetima, uključujući vakuum, oksidirajuću ili inertnu (dušik, argon) atmosferu, uz kontrolu temperature, relativne vlažnosti i osvjetljenja uzorka.¹⁷⁶

Uzorak se tijekom mjerenja nalazi u ćeliji između dviju identičnih elektroda te se pobuđuje primjenom poznatog napona ili struje, pri čemu se mjeri njegov odziv na pobudu u obliku resultantne struje ili napona. Ukupni električni odziv uzorka rezultat je različitih mikroskopskih procesa koji se zbivaju unutar samog materijala, uključujući polarizaciju te prijenos iona i/ili elektrona kroz uzorak, ali i između različitih faza, poput amorfne i kristalne faze ili među različitim kristalnim fazama. Osim toga, na dodirnoj površini između elektrode i materijala mogu se odvijati dodatni procesi, poput prijenosa nositelja naboja kroz elektrodu ili njihove akumulacije, pri čemu vrsta elektrode značajno utječe na ukupni električni odziv sustava.¹⁷⁶

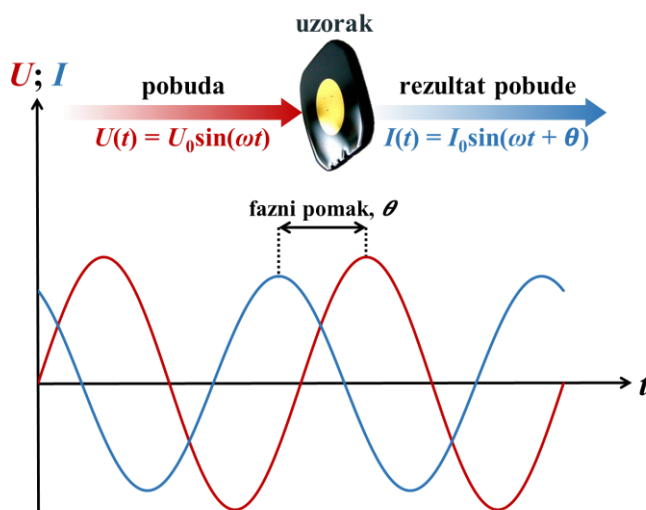
Najčešći pristup mjerenju impedancije temelji se na pobudi uzorka izmjeničnim naponom, $U(t)$, određene frekvencije, te mjerenju pomaka u fazi i amplitude resultantne struje, $I(t)$, pri danoj frekvenciji (slika 18). Primijenjeni napon i resultantna struja pri određenoj frekvenciji opisani su izrazima:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (25)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (26)$$

gdje su U_0 i I_0 maksimalne vrijednosti napona odnosno struje, ω je kutna frekvencija ($\omega = 2\pi\nu$), t vrijeme, a θ razlika u fazi između napona i struje. Električna impedancija, $Z^*(\omega)$, definirana je Ohmovim zakonom kao omjer napona i struje:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (27)$$



Slika 18. Shematski prikaz primijenjenog napona, $U(t)$, i rezultantne struje, $I(t)$, koji se koriste za računanje kompleksne impedancije, $Z^*(\omega)$.

Postupnim mijenjanjem pobudne frekvencije dobiva se impedancijski spektar, omogućujući analizu električnog odziva sustava u širokom frekvencijskom rasponu.¹⁷⁶

Zbog razlike u fazi između napona i struje, impedancija je kompleksna veličina i može se prikazati kao vektor u kompleksnoj ravnini (slika 19). Iznos i smjer planarnog vektora Z u desnom pravokutnom koordinatnom sustavu mogu se izraziti vektorskim zbrojem komponenti Z' i Z'' duž koordinatnih osi, odnosno kompleksnim brojem Z :

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (28)$$

gdje je i imaginarna jedinica, $i = \sqrt{-1}$, te predstavlja rotaciju za $\pi/2$ u smjeru suprotnom od kazaljke na satu u odnosu na x -os. Realni dio kompleksne impedancije, Z' , nalazi se duž x -osi, dok je imaginarni dio, Z'' , usmjeren duž y -osi.¹⁷⁶

Prema zapisu u polarnim koordinatama, kompleksna impedancija se izražava kao:

$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp^{i\theta} \quad (29)$$

Budući da su polarne i pravokutne koordinate međusobno povezane Eulerovom formulom:

$$\exp^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \quad (30)$$

kompleksna impedancija se u pravokutnim koordinatama zapisuje kao:

$$Z^*(\omega) = |Z^*|\cos\theta + i|Z^*|\sin\theta \quad (31)$$

pri čemu pravokutne koordinate kompleksne impedancije iznose:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z^*|\cos\theta \quad (32)$$

$$\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z^*|\sin\theta \quad (33)$$

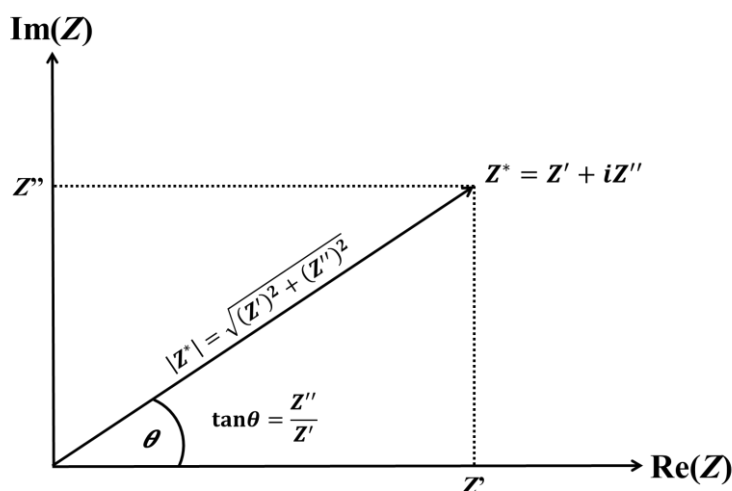
Magnituda kompleksne impedancije dana je izrazom:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (34)$$

dok fazni kut iznosi:

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (35)$$

Kada je fazni kut $\theta = 0$, impedancija je isključivo realna i ne ovisi o frekvenciji, što odgovara idealnom otporniku, pri čemu vrijedi $Z^*(\omega) = Z'(\omega) = R$, gdje je R električni otpor.¹⁷⁶



Slika 19. Prikaz kompleksne impedancije, $Z^*(\omega)$, kao planarnog vektora Z u kompleksnoj ravnini.

Iz kompleksne impedancije, $Z^*(\omega)$, mogu se izvesti druge kompleksne veličine, tzv. imitancije, koje opisuju električna i dielektrična svojstva materijala, a sažeti prikaz povezanosti imitancijskih funkcija dan je u tablici 3.

Tablica 3. Međusobni odnos četiriju osnovnih imitancijskih funkcija

	M^*	Z^*	Y^*	ϵ^*
M^*	M^*	μZ^*	μY^{*-1}	ϵ^{*-1}
Z^*	$\mu^{-1} M^*$	Z^*	Y^{*-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{*-1}$
Y^*	μM^{*-1}	Z^{*-1}	Y^*	$\mu \epsilon^*$
ϵ^*	M^{*-1}	$\mu^{-1} Z^{*-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	ϵ^*
$\mu = i\omega C_0$				

Kompleksna električna admitancija, $Y^*(\omega)$, definirana je kao recipročna kompleksna impedancija, $Z^*(\omega)$:

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = Y' + iY'' \quad (36)$$

gdje su Y' i Y'' realna i imaginarna komponenta kompleksne električne admitancije.

Kompleksni električni modul, $M^*(\omega)$, povezan je s kompleksnom impedancijom, $Z^*(\omega)$, preko relacije:

$$M^*(\omega) = i\omega C_0 Z^*(\omega) = M' + iM'' \quad (37)$$

gdje su M' i M'' realna i imaginarna komponenta kompleksnog električnog modula, C_0 je kapacitet prazne ćelije u vakuumu ($C_0 = \epsilon_0 P/d$) s površinom elektroda, P , i razmakom između elektroda, d , a ϵ_0 je konstanta dielektrične permitivnosti vakuuma koja iznosi $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$. Kompleksna dielektrična permitivnost, $\epsilon^*(\omega)$, može se izraziti kao recipročni kompleksni električni modul, $M^*(\omega)$, prema jednadžbi:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{M^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega C_0} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (38)$$

gdje su ϵ' i ϵ'' realna i imaginarna komponenta kompleksne dielektrične permitivnosti.

Kompleksna električna provodnost, $\sigma^*(\omega)$, može se izračunati preko relacije:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \cdot \frac{d}{P} = \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right) \cdot \frac{d}{P} = \sigma' + i\sigma'' \quad (39)$$

gdje su σ' i σ'' realna i imaginarna komponenta kompleksne električne provodnosti.¹⁷⁶

Eksperimentalni podaci dobiveni impedancijskom spektroskopijom mogu se prikazati na više načina, pri čemu se rezultati najčešće vizualiziraju u kompleksnoj ravnini kao ovisnost imaginarnog dijela o realnom ili spektroskopski, prikazujući ovisnost realne i imaginarne komponente o frekvenciji. Analizom prikaza impedancije, admitancije i provodnosti moguće je steći uvid u električna svojstva materijala, dok električni modul i dielektrična permitivnost omogućuju karakterizaciju dielektričnih svojstava ispitivanog sustava.

2.3.7.1. Impedancijski spektri i modeliranje ekvivalentnim električnim krugom

Najčešći prikaz kompleksne impedancije temelji se na tzv. Nyquistovom dijagramu, gdje se realni dio kompleksne impedancije, Z' , prikazuje na osi x , a imaginarni dio, Z'' , na osi y . Ovakav grafički prikaz omogućava intuitivno tumačenje električnog odziva promatranog sustava te identifikaciju različitih doprinosa električnoj provodnosti i polarizacijskih efekata unutar materijala odnosno na dodirnoj površini između elektrode i materijala.

Interpretacija Nyquistovog dijagrama najčešće se provodi modeliranjem odgovarajućim električnim ekvivalentnim krugom (engl. *electrical equivalent circuit*, EEC), pri čemu se eksperimentalno dobivena impedancija aproksimira impedancijom EEC, a za matematičku prilagodbu (engl. *fitting*) koristi se kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata (engl. *complex nonlinear least square*, CNLS). EEC se može sastojati od različitih kombinacija serijski ili paralelno spojenih pasivnih elektroničkih elemenata poput idealnih otpornika (R), kondenzatora (C) i zavojnica (L) ili raspodijeljenih elemenata poput elementa konstantne faze (engl. *constant phase element*, CPE).¹⁷⁶

Svakom od ovih elektroničkih elemenata pridruženo je fizikalno značenje, te se otpor EEC može povezati s električnom provodnošću, dok je kapacitet kondenzatora povezan s prostornom polarizacijom (engl. *space-charge polarization*). Idealni otpornik pruža električni otpor protoku električne struje, a kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju, njegova je impedancija isključivo realna veličina i ne ovisi o frekvenciji ($Z_R = R$), što omogućuje određivanje vrijednosti σ_{DC} materijala prema jednadžbi $\sigma_{DC} = d/RP$. S druge strane, idealni kondenzator pohranjuje električnu energiju, a njegova je impedancija imaginarna veličina definirana izrazom $Z_C = (i\omega C)^{-1}$, gdje je $C = \epsilon_0 \epsilon_r P/d$ kapacitet pločastog kondenzatora, a ϵ_r relativna dielektrična permitivnost materijala.¹⁷⁶

Najjednostavniji impedancijski spektar koji u Nyquistovom dijagramu poprima oblik pravilne polukružnice sa središtem na osi x i nultočkama u ishodištu i točki koja odgovara vrijednosti otpora, R , odgovara paralelnom spoju otpornika R i kondenzatora C (slika 20(a)). Ukupna impedancija takvog paralelnog RC kruga izražena je zbrojem recipročnih impedancija otpornika, Z_R , i kondenzatora, Z_C , te iznosi:

$$\frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (40)$$

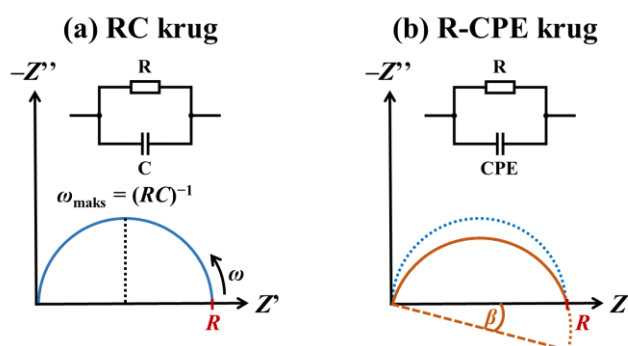
pri čemu maksimum polukružnice odgovara frekvenciji $\omega_{maks} = (RC)^{-1}$, odnosno relaksacijskom vremenu $\tau = (\omega_{maks})^{-1}$.¹⁷⁶

Za razliku od idealne impedancijske polukružnice koja ima središte na osi x u vrijednosti $R/2$, električni odziv materijala poput polikristalnih i amorfni uzoraka rezultira spljoštenom polukružnicom sa središtem ispod osi x (engl. *depressed semicircle*) i pripadajućim kutom odklona β (engl. *decentralisation angle*), kao rezultat nehomogenosti strukture i raspodjele relaksacijskih vremena unutar odziva volumena (slika 20(b)).

Kako bi se opisao takav električni odziv, umjesto idealnog kondenzatora koristi se element konstantne faze (CPE), čija je impedancija definirana kao:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{A(i\omega)^\alpha} \quad (41)$$

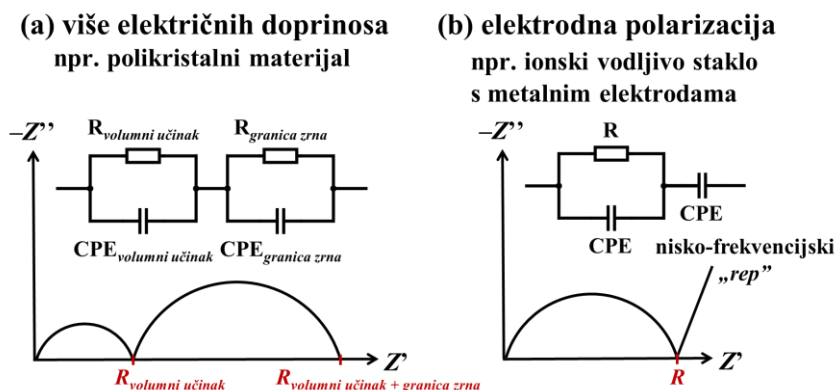
gdje je A konstanta, a α empirijska konstanta koja poprima vrijednosti između 0 i 1, pri čemu za $\alpha = 1$ CPE djeluje kao idealan kondenzator, a za $\alpha = 0$ kao idealan otpornik. Iz vrijednosti A i α može se izračunati kapacitet materijala prema relaciji $C = A\omega_{\text{maks}}^{\alpha-1}$.¹⁷⁶



Slika 20. Prikaz (a) paralelnog RC kruga i (b) paralelnog R-CPE kruga s pripadajućim impedancijskim spektrima.

Prikaz impedancijskih spektara Nyquistovim dijagramom i njihovo modeliranje odgovarajućim EEC omogućuju detaljnu analizu električnih svojstava materijala, pri čemu se mogu razlučiti pojedinačni električni doprinosi, identificirati mehanizmi prijenosa naboja (ionski, polaronski ili miješani ionsko-polaronski) te odrediti ključni parametri poput električnog otpora i kapaciteta materijala. Osim toga, impedancijski spektri mogu sadržavati više polukružnica ili karakteristične „repove“ pri niskim frekvencijama, što ukazuje na različite procese unutar uzorka ili na dodirnoj površini između elektrode i uzorka.

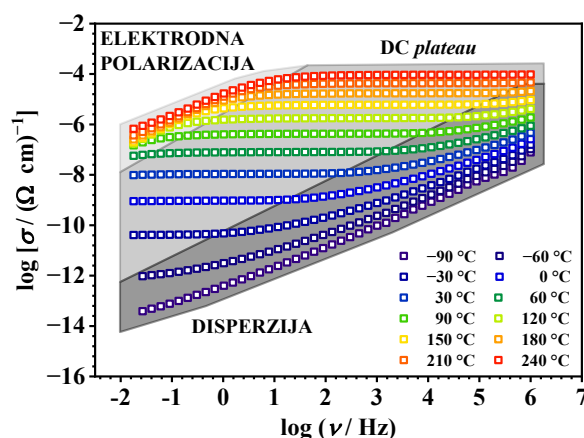
Prisutnost većeg broja polukružnica česta je u polikristalnim materijalima, keramikama i heterogenim materijalima poput staklo-keramika te ukazuje na različite električne doprinose, pri čemu se uz volumni (engl. *bulk*) učinak uzorka odnosno doprinos zrna, može javiti i utjecaj granica zrna. U takvim slučajevima spektri se modeliraju složenijim EEC koji uključuju više serijski spojenih R-CPE elemenata (slika 21(a)). S druge strane, dodatni nisko-frekvencijski „rep“ povezan je s pojavom elektrodne polarizacije, fenomenom koji proizlazi iz nakupljanja mobilnih iona na površini elektroda koje blokiraju njihovo gibanje, što uzrokuje nagli porast impedancije pri nižim frekvencijama. Ovaj učinak može se uočiti kod ionski vodljivih materijala s metalnim elektrodama, odnosno elektronski vodljivih materijala s grafitnim elektrodama. Takvi spektri modeliraju se s EEC koji se sastoji od paralelnog R-CPE kruga spojenog u seriju s CPE elementom koji opisuje nisko-frekvencijski „rep“ (slika 21(b)).¹⁷⁶



Slika 21. Prikaz (a) dvaju serijski spojenih paralelnih R-CPE krugova koji opisuju više električnih doprinosa, volumni učinak i doprinos granica zrna, i (b) paralelnog R-CPE kruga spojenog u seriju s CPE elementom koji opisuju volumni učinak i elektrodnu polarizaciju s pripadajućim impedancijskim spektrima.

2.3.7.2. Spektri električne provodnosti

Kompleksna električna provodnost, $\sigma^*(\omega)$, sastoji se od realne komponente, σ' , koja odgovara električnoj provodnosti materijala te opisuje gibanje nositelja naboja pod utjecajem primjenjenog električnog polja, te imaginarne komponente, σ'' , koja odražava sposobnost materijala da pohrani električnu energiju. Spektri električne provodnosti obično se prikazuju kao ovisnost logaritma σ' , $\log[\sigma'/(\Omega \text{ cm})^{-1}]$, o logaritmu frekvencije, $\log(\nu/\text{Hz})$, a tipični spektri električne provodnosti ionski vodljivih stakala prikazani su na slici 22.



Slika 22. Ovisnost realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi za ionski vodljivo staklo.

U spektrima električne provodnosti uočavaju se tri karakteristična područja. Pri nižim frekvencijama i nižim temperaturama, električna provodnost pokazuje frekvencijski-neovisno područje, DC plateau, koji odražava DC provodnost, σ_{DC} , materijala, povezanu s kretanjem nositelja naboja dugog doseg. S povećanjem frekvencije uočava se frekvencijski-ovisno područje disperzije, gdje električna provodnost raste zbog lokaliziranog gibanja nositelja naboja

na kraćim udaljenostima, te je izraženije pri nižim temperaturama. Povećanjem temperature, frekvencija pri kojoj dolazi do prijelaza iz σ_{DC} u područje disperzije pomiče se prema višim vrijednostima, sve dok u konačnici ne izađe iz frekvencijskog raspona impedancijske spektroskopije. Na najnižim frekvencijama i višim temperaturama, može se uočiti dodatno, frekvencijski-ovisno područje, koje proizlazi iz učinka elektrodne polarizacije, fenomena uzrokovanog nakupljanjem mobilnih iona na površini metalnih elektroda koje blokiraju njihovo gibanje, što dovodi do smanjenja električne provodnosti.

Karakteristična frekvencijska ovisnost električne provodnosti tzv. disperzija provodnosti opažena je u širokom spektru raznovrsnih materijala, od polikristalnih i amorfnihi tvari do stakala, neovisno o vrsti kemijske veze (kovalentne, ionske, međumolekulske interakcije), vrsti nositelja naboja (elektroni, polaroni, ioni) te o geometriji uzorka, od *bulk* materijala do tankih filmova. Jonscher je ovaj fenomen nazvao univerzalnim dielektričnim odzivom (engl. *universal dielectric response*, UDR) te je predložio da frekvencijski-ovisno područje disperzije slijedi potencijalnu ovisnost o frekvenciji¹⁷⁷:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^n \quad n \leq 1 \quad (42)$$

Kasnije je pojam UDR proširen u univerzalni dinamički odziv (engl. *universal dynamic response*),¹⁷⁸ te je frekvencijska ovisnost električne provodnosti opisivana jednadžbom:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (43)$$

gdje su σ_0 i A termički aktivirane veličine koje opisuju frekvencijski neovisan dio istosmjernje električne provodnosti ($\sigma_0 = \sigma_{DC}$) odnosno frekvencijski-ovisno područje disperzije, dok je eksponent n povezan s prirodom električnog prijenosa u materijalu.¹⁷⁹ Međutim, pokazalo se da parametar n nije konstantan, već ovisi o nizu parametara poput temperature, koncentracije nositelja naboja i strukturnom uređenju materijala te se mijenja s frekvencijom, što je ukazalo na ograničenja Jonscherovog modela i potaknulo novija istraživanja usmjerena na razvoj teorijskih modela koji bolje opisuju frekvencijsku ovisnost električne provodnosti.

2.3.7.3. Spektri dielektrične permitivnosti

Osim uvida u frekvencijsku ovisnost električne provodnosti, impedancijska spektroskopija omogućuje analizu dielektričnih svojstava i električne relaksacije materijala kroz spektre kompleksne dielektrične permitivnosti. Ovi spektri odražavaju polarizaciju uzrokovanu primjenom električnog polja, pri čemu dolazi do razmicanja pozitivnih i negativnih naboja unutar materijala, što rezultira povećanjem električnog dipolnog momenta ili usmjeravanjem čestica u smjeru primijenjenog električnog polja.¹⁸⁰

Polarizacija može nastati kroz različite mehanizme, uključujući mikroskopski proces poput usmjeravanja molekulskih dipola (rotacijska difuzija), gibanja mobilnih nositelja naboja, poput elektrona, šupljina i iona (translacijska difuzija), a do razdvajanja naboja može doći na granicama unutar samog materijala odnosno na dodirnoj površini između uzorka i elektroda, što rezultira dodatnom polarizacijom. Na mezoskopskoj skali, do polarizacije dolazi na unutarnjim dielektričnim slojevima, poput granica zrna, što je poznato kao Maxwell-Wagner-Sillars polarizacija, dok se na makroskopskoj skali razdvajanje naboja događa na dodirnoj površini između uzorka i elektroda, uzrokujući elektrodnu polarizaciju.¹⁸⁰

Za kondenzator koji se sastoji od dvije ploče međusobno odvojene dielektrikom te se nalazi u istosmjernom električnom polju jakosti E , dielektrični pomak D dan je izrazom:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon E \quad (44)$$

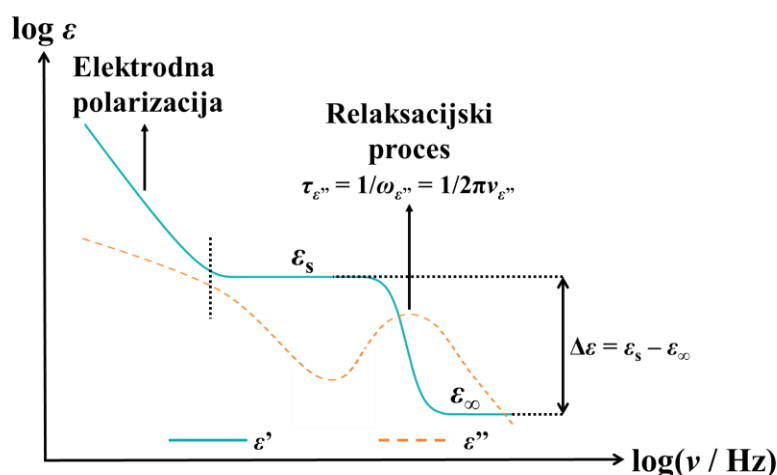
gdje je P električna polarizacija, a ε dielektrična konstanta. Međutim, u izmjeničnom električnom polju, zbog pomaka u fazi između $E(t)$ i $D(t)$, dielektrična konstanta postaje kompleksna veličina te vrijedi¹⁸⁰:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^* E(t) \quad (45)$$

Analiza spektara kompleksne dielektrične permitivnosti, $\varepsilon^*(\omega)$, stoga omogućuje razlučivanje i kvantifikaciju doprinosa različitih procesa, pri čemu svaki od njih pokazuje specifične karakteristike u ovisnosti o frekvenciji i temperaturi, a jedna od ključnih primjena dielektrične spektroskopije jest istraživanje relaksacijskih procesa. Spektri kompleksne dielektrične permitivnosti obično se prikazuju kao ovisnost logaritma realnog, ε' , odnosno imaginarnog, ε'' , dijela dielektrične permitivnosti, $\log \varepsilon$, o logaritmu frekvencije, $\log(\nu/\text{Hz})$, kao što je prikazano na slici 23.

Kada frekvencija primjenjenog električnog polja odgovara relaksacijskom vremenu određenog procesa, poput usmjeravanja molekulskih dipola, u spektru dielektrične permitivnosti uočava se karakterističan odziv te ε' pokazuje stepenasti porast sa smanjenjem frekvencije, dok ε'' dostiže maksimum pri frekvenciji $\omega_{\varepsilon''} = 2\pi\nu_{\varepsilon''}$, povezanoj s relaksacijskim vremenom, $\tau_{\varepsilon''} = 1/\omega_{\varepsilon''}$, a iz oblika relaksacijskog maksimuma može se odrediti raspodjela relaksacijskih vremena.

Također, iz spektra ε' mogu se odrediti dvije karakteristične vrijednosti, visoko-frekvencijski *plateau*, ε_{∞} , poznat kao relativna dielektrična permitivnost, te nisko-frekvencijski *plateau*, ε_s , koji odgovara statičkoj relativnoj permitivnosti, a razlikom ovih dviju veličina definirana je dielektrična snaga (engl. *dielectric strength*), $\Delta\varepsilon$, relaksacijskog procesa.¹⁸⁰



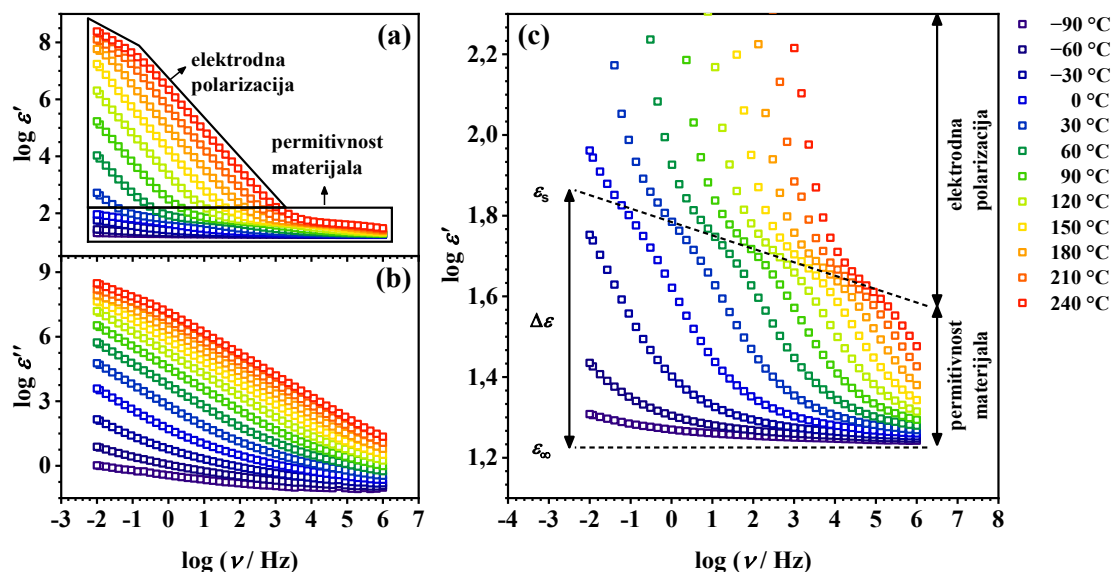
Slika 23. Ovisnost realne, ϵ' , i imaginarne, ϵ'' , komponente kompleksne dielektrične permitivnosti o frekvenciji za Debyeov relaksacijski proces.

U idealnom Debyeovom modelu, koji se temelji na pretpostavci da dipoli djeluju neovisno te da njihovo usmjeravanje u električnom polju slijedi zakone gibanja čvrstog tijela u viskoznim tekućinama, frekvencijska ovisnost kompleksne dielektrične permitivnosti opisana je izrazom:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau_D} \quad (46)$$

gdje je τ_D Debyeovo relaksacijsko vrijeme koje odgovara relaksacijskom vremenu maksimuma u spektru ϵ'' . Međutim, u većini materijala dipoli međusobno djeluju, što utječe na njihov odziv u izmjeničnom električnom polju, zbog čega Debyeova krivulja u realnim dielektricima postaje proširena ili asimetrična. Takvo ne-idealno Debyeovo relaksacijsko ponašanje opaženo je i u oksidnim staklima, gdje se raspodjela relaksacijskih vremena (engl. *distribution of relaxation time*) pripisuje strukturnoj neuređenosti materijala.¹⁸⁰

Tipični spektri ϵ' i ϵ'' ionski vodljivih stakala prikazani su na slici 24. Ovisnost ϵ' o frekvenciji i temperaturi pokazuje dva područja povezana s permitivnošću materijala i elektroodnom polarizacijom (slika 24(a)), dok ϵ'' linearno raste sa smanjenjem frekvencije, što je karakteristično za proces električne provodnosti (slika 24(b)).^{180–182} Prouči li se spektar ϵ' поближе, može se uočiti da pri nižim frekvencijama i višim temperaturama dominira učinak elektroodne polarizacije, što uzrokuje nagli porast ϵ' sa smanjenjem frekvencije. S druge strane, u području permitivnosti materijala uočava se relaksacijski proces s jasno definiranim vrijednostima ϵ_{∞} i ϵ_s , na temelju kojih je moguće izračunati $\Delta\epsilon$ (uvećani prikaz ϵ' na slici 24(c)).



Slika 24. Ovisnost (a) realne, ϵ' , i (b) imaginarne, ϵ'' , komponente kompleksne dielektrične permitivnosti o frekvenciji i temperaturi za ionski vodljivo staklo i (c) uvećani prikaz ϵ' .

Ovaj relaksacijski proces izravno je povezan s polarizacijom uzrokovanom gibanjem mobilnih iona dugog dosegla kroz strukturu staklene mreže, pri čemu $\Delta\epsilon$ kvantificira brzinu promjene dielektrične permitivnosti povezane s ionskom relaksacijom.^{181,182} Budući da se skokovi mobilnih iona između anionskih mjesta u strukturi staklene mreže mogu poistovjetiti s rotacijom dipola, na temelju Debyeovog modela, $\Delta\epsilon$ se može aproksimirati kao:

$$\Delta\epsilon = \frac{N_V q^2 \xi^2}{12 \epsilon_0 k_B T} \quad (47)$$

gdje je N_V gustoća broja nositelja naboja, q je naboj, a ξ odgovara tipičnom doseg preskoka nositelja naboja. Treba napomenuti da ϵ_s u ionski vodljivim staklima često može biti prikriven zbog učinka elektrodne polarizacije. U slučajevima kada je određivanje ϵ_s iz eksperimentalnih podataka otežano, može se koristiti jednadžba:

$$\Delta\epsilon = \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0 \nu_0} \quad (48)$$

gdje ν_0 označava frekvenciju početka disperzije električne provodnosti za koju vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{DC}$.¹⁸³ Osim toga, kao alternativni pristup analizi električne relaksacije u staklima koriste se kompleksni električni modul, $M^*(\omega)$, i kompleksna impedancija, $Z^*(\omega)$, pri čemu frekencijska ovisnost imaginarnog dijela električnog modula, M'' , naglašava procese s najnižim vrijednosti kapaciteta, dok frekencijska ovisnost imaginarne komponente impedancije, Z'' , ističe procese s najvišim vrijednostima otpora.¹⁷⁹

2.3.7.4. Model-free skaliranje spektara električne provodnosti i dielektrične permitivnosti

Kako bi se stekao dublji uvid u dinamiku nositelja naboja i mehanizam električne vodljivosti u oksidnim staklima, spektri električne provodnosti i dielektrične permitivnosti analiziraju se postupcima skaliranja koji ne uključuju model (engl. *model-free*).

Model-free skaliranje je postupak kojim se pojedinačne izoterme električne provodnosti, izmjerene pri različitim temperaturama, preklapaju primjenom odgovarajućih faktora skaliranja x - i y -osi. Ukoliko je skaliranje uspješno, utoliko se dobiva *master* krivulja (engl. *master curve*) električne provodnosti, čime se potvrđuje načelo vremensko-temperaturne superpozicije (engl. *time-temperature superposition*, TTS). Opći matematički izraz za skaliranje električne provodnosti dan je Taylor-Isardovom relacijom¹⁸⁴:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)} \right) = F \left(C \frac{\nu}{\sigma_{DC}(T)} \right) \quad (49)$$

gdje je σ' realna komponenta električne provodnosti, ν frekvencija, T temperatura, a C konstanta koja definira faktor skaliranja. Ovisno o postupku skaliranja, konstanta C može obuhvaćati različite parametre, poput temperature, gustoće broja nositelja naboja i dielektrične konstante, a među najčešće korištenim postupcima ističu se oni S. Summerfielda¹⁸⁵ i D. L. Sidebottoma.¹⁸¹

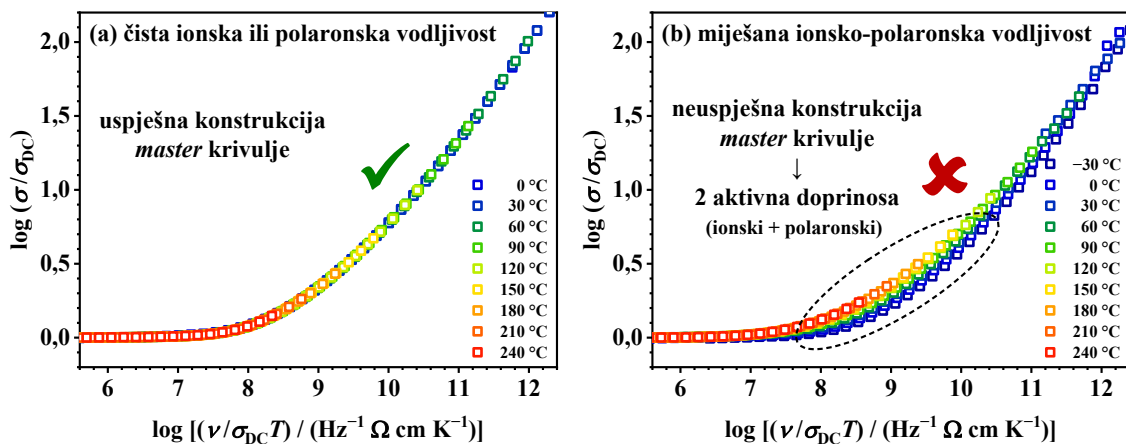
Summerfieldovo skaliranje¹⁸⁵ jedno je od najjednostavnijih postupaka *model-free* skaliranja, u kojem je konstanta C jednaka vrijednosti $1/T$, pa prema jednadžbi (49), matematički izraz za ovaj postupak glasi:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)} \right) = F \left(\frac{\nu}{T \sigma_{DC}(T)} \right) \quad (50)$$

Budući da su σ_{DC} i difuzija nositelja naboja u staklima termički aktivirane veličine, povezane Nernst-Einsteinovom jednadžbom (5), Summerfieldovo skaliranje se također naziva skaliranjem mobilnosti nositelja naboja. Uspješno preklapanje izoterma električne provodnosti u dijagramu ovisnosti $\log(\sigma' T / \Omega \text{ cm}^{-1})$ o $\log(\nu/\text{Hz})$, gdje su obje osi skalirane s faktorom $\sigma_{DC} T$, stoga sugerira da temperatura utječe isključivo na dinamiku nositelja naboja, ubrzavajući ili usporavajući njihovo kretanje pri zagrijavanju ili hlađenju, bez ikakvog utjecaja na mehanizam električne vodljivosti (slika 25(a)). Suprotno tome, odstupanje od Summerfieldovog skaliranja, kakvo se uočava u staklima s miješanom ionsko-polaronskom vodljivošću, upućuje na različito aktivirane pokretljivosti iona i polarona uslijed promjena temperature (slika 25(b)).¹⁷³

Summerfieldov postupak može se primijeniti i na spektre dielektrične permitivnosti, pri čemu se y -os skalira produktom $[\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty]T$, dok se x -os skalira s faktorom $\sigma_{DC}T$.¹⁸⁶ S obzirom na to da su kompleksna električna provodnost, $\sigma^*(\omega)$, i kompleksna dielektrična

permitivnost, $\varepsilon^*(\omega)$, međusobno povezane Kramers-Kronig relacijom,^{176,180,187} jednu je vrijednost moguće izvesti iz druge, što implicira da njihovi spektri pokazuju slična svojstva skaliranja.

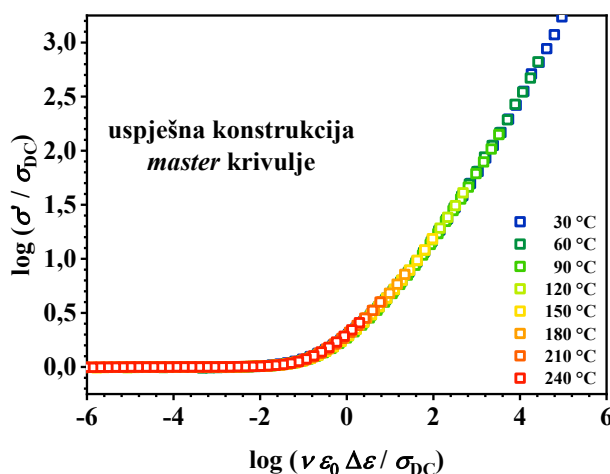


Slika 25. Spektri električne provodnosti skalirani koristeći Summerfieldov postupak za stakla koja pokazuju (a) ionski i (b) miješani ionsko-polaronski mehanizam električne vodljivosti.

Sidebottomovo skaliranje¹⁸¹ drugi je postupak skaliranja, koji u obzir uzima dielektričnu snagu, $\Delta\varepsilon$, veličinu koja se eksperimentalno određuje iz spektara dielektrične permitivnosti kao što je prethodno opisano u poglavlju 2.3.7.3., a matematički izraz za ovaj postupak glasi:

$$\left(\frac{\sigma'(\nu, T)}{\sigma_{DC}(T)} \right) = F \left(\frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon \nu}{\sigma_{DC}(T)} \right) \quad (51)$$

Budući da je $\Delta\varepsilon$ izravno povezana s relaksacijom nositelja naboja te odražava promjene u gustoći broja i prostornom doseg nositelja naboja (poglavlje 2.3.7.3., jednačba (47)), ovo skaliranje smatra se univerzalnim i primjenjivo je u svim slučajevima kada se oblik disperzije provodnosti ne mijenja s temperaturom (slika 26).



Slika 26. Spektri električne provodnosti skalirani koristeći Sidebottomov postupak.

2.4. Katalitička svojstva miješanih oksida prijelaznih metala

Katalizatori imaju ključnu ulogu u kemijskoj industriji jer omogućuju selektivno i učinkovito provođenje brojnih kemijskih reakcija, pri čemu se miješani oksidi prijelaznih metala ističu kao važni katalizatori u heterogenoj katalizi zahvaljujući mogućnosti ugađanja kiselinsko-baznih i redoks svojstava.³⁶ U reakcijama selektivne oksidacije, od osobitog su interesa miješani oksidi s vanadijem, čija visoka katalitička aktivnost i selektivnost proizlaze iz prisutnosti dvostruke veze V=O te sposobnosti vanadija da poprими različita oksidacijska stanja.⁴⁰

U ovom su poglavlju prikazani primjeri raznovrsnih miješanih oksida s vanadijem u ulozi katalizatora u reakcijama oksidacije, s naglaskom na rezultate istraživanja koji upućuju na ključnu ulogu amorfnih faza u postizanju visoke katalitičke učinkovitosti. Unatoč tome, uloga amorfnih materijala, poput višekomponentnih oksidnih stakala i staklo-keramika, ostaje nedovoljno istražena u odnosu na analogne kristalne sustave, naglašavajući potrebu za istraživanjem njihovog katalitičkog potencijala, što je jedan od ciljeva ovog doktorskog rada.

Na kraju ovog poglavlja, predstavljeni su katalizatori temeljeni na prijelaznim metalima, koji sve više privlače pozornost u katalitičkim reakcijama deoksigenacije masnih kiselina, zahvaljujući svom potencijalu da zamijene plemenite metale u procesima proizvodnje obnovljivih goriva. Inspiriran rezultatima ovih istraživanja, jedan od smjerova katalitičkih ispitivanja provedenih u okviru ove doktorske disertacije usmjeren je na primjenu oksidnih stakala i staklo-keramika kao katalizatora u reakcijama dekarboksilacije masnih kiselina.

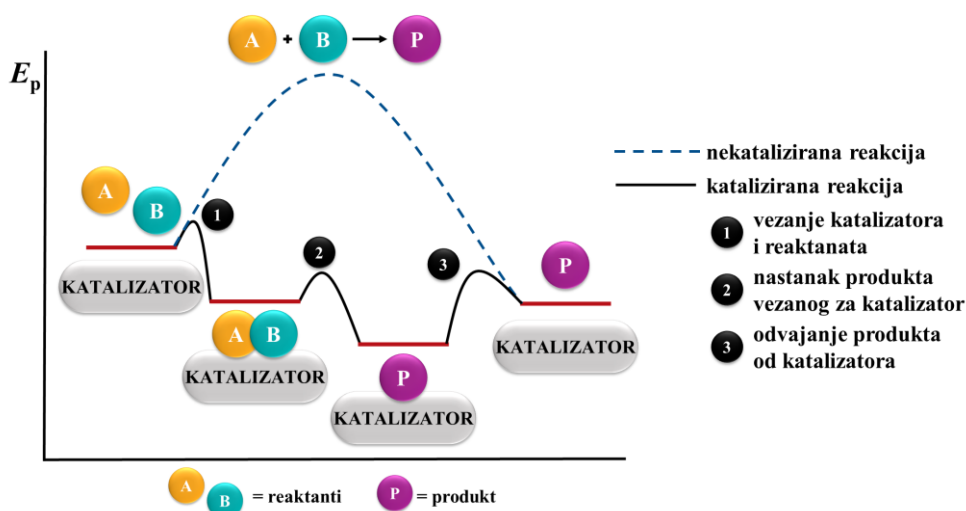
2.4.1. Katalitičke reakcije

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije pri čemu se sami kemijski ne bi trebali mijenjati, a reakcije koje se zbivaju u prisustvu katalizatora nazivaju se katalitičkim reakcijama. U odnosu na nekataliziranu reakciju, katalizirana reakcija je brža jer katalizator omogućuje energetski povoljniji reakcijski mehanizam.

Djelovanje katalizatora pojednostavljeno se može opisati nastajanjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa) između katalizatora i reaktanata (još zvanih supstratima), koji dalje reagiraju dajući konačni produkt, nakon čega se katalizator oslobađa i kreće u novi krug (engl. *run*). Katalizator pritom utječe na kinetiku kemijske reakcije snižavajući energiju aktivacije, dok je ukupna promjena energije jednaka za kataliziranu i nekataliziranu reakciju, odnosno dodatak katalizatora ne utječe na termodinamiku kemijske reakcije. Premda je takav alternativni put katalitičke reakcije često znatno složeniji od mehanizma nekatalizirane reakcije, on se pojednostavljeno može opisati kroz tri temeljna

koraka: vezanje katalizatora i reaktanata, nastanak produkta vezanog za katalizator i odvajanje produkta od katalizatora koji je potom spreman za sljedeći katalitički krug.

Na slici 27 shematski je prikazan dijagram potencijalne energije s reakcijskim profilima nekatalizirane i katalizirane reakcije.¹⁸⁸

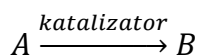


Slika 27. Shematski prikaz dijagrama potencijalne energije s reakcijskim profilima nekatalizirane i katalizirane reakcije. Slika je prilagođena prema predavanjima iz kolegija *Kompleksni spojevi prijelaznih metala u katalizi* izv. prof. dr. sc. Jane Pisk.

Sabatierovo načelo nalaže da veza koja se ostvaruje između katalizatora i reaktanata odnosno katalizatora i produkta ne smije biti niti prejaka niti preslaba, već treba biti *optimalna*. Stoga je prilikom odabira katalizatora za pojedinu kemijsku reakciju potrebno pronaći povoljnu kombinaciju katalizatora i reaktanata čija je veza dovoljno jaka da se reakcija dogodi, no ne i preslaba jer bi slabo vezanje reaktanata s katalizatorom onemogućilo odvijanje reakcije. Također, veza između katalizatora i produkta mora biti dovoljno slaba kako bi se produkt uspješno odvojio od katalizatora. U suprotnom, prejaka veza između katalizatora i produkta spriječila bi odvajanje produkta od katalizatora pritom gušeći katalizator, tj. onemogućavajući njegovu regeneraciju i daljnje sudjelovanje u novom krugu katalitičke reakcije. Da bi neka tvar bila dobar i uspješan katalizator za određenu kemijsku reakciju, ona mora biti izuzetno aktivna te u što kraćem vremenu pretvoriti istraživani supstrat u željeni produkt, pri čemu selektivnost prema željenom produktu mora biti izrazito visoka. Također, poželjno je da je katalitički proces kontinuiran te da se odabrani katalizator čim manje troši katalizirajući reakciju uz čim veći broj pretvorbi, a u konačnici regenerira za ponovnu uporabu.¹⁸⁸

2.4.1.1. Katalitički parametri

Za opisivanje učinkovitosti katalizatora u katalitičkoj reakciji koriste se sljedeći katalitički parametri: pretvorba (engl. *conversion*, CON_A), selektivnost (engl. *selectivity*, SEL_B), broj pretvorbe (engl. *turn over number*, TON) i učestalost pretvorbe (engl. *turn over frequency*, TOF). Promatrajući katalitičku reakciju u kojoj je A supstrat, a B je konačni produkt:



pretvorba se definira kao omjer množine supstrata koji je reagirao u promatranom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo), i njegove početne množine, $n_A(0)$:

$$CON_A = \frac{n_A(\text{reagiralo})}{n_A(0)} \times 100 \% = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)} \times 100 \% \quad (52)$$

Selektivnost se definira kao omjer množine željenog produkta nastalog u promatranom vremenskom intervalu, $n_B(t)$, i množine supstrata koji je reagirao u danom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo):

$$SEL_B = \frac{n_B(t)}{n_A(\text{reagiralo})} \times 100 \% = \frac{n_B(t)}{n_A(0) - n_A(t)} \times 100 \% \quad (53)$$

Broj pretvorbe predstavlja broj katalitičkih krugova koje katalizator može odraditi, odnosno broj molekula supstrata koje jedna molekula katalizatora može pretvoriti, a jednak je omjeru množine supstrata koji je reagirao u danom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo), i množine katalizatora, $n_{\text{katalizator}}$:

$$TON = \frac{n_A(\text{reagiralo})}{n_{\text{katalizator}}} = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_{\text{katalizator}}} \quad (54)$$

Naime, kako bi katalizator bio ekonomski isplativ, on mora postići čim veći broj pretvorbi. Nadalje, učestalost pretvorbe opisuje aktivnost katalizatora u točno određenom vremenskom intervalu te se definira kao omjer množine supstrata koji je reagirao u promatranom vremenskom intervalu, n_A (reagiralo u Δt), i množine katalizatora, $n_{\text{katalizator}}$, te sve podijeljeno s vremenskim intervalom, Δt :

$$TOF = \frac{n_A(\text{reagiralo u } \Delta t)}{n_{\text{katalizator}}} \times \frac{1}{\Delta t} \quad (55)$$

Veliku učestalost pretvorbe ima izrazito aktivan katalizator koji već pri malim koncentracijama uzrokuje brzu reakciju.¹⁸⁸

2.4.1.2. Podjela katalitičkih reakcija

Katalitičke reakcije općenito se dijele na homogene i heterogene prema odnosu agregacijskih stanja reaktanata, produkata i katalizatora.¹⁸⁸

Homogena kataliza podrazumijeva katalitičke reakcije u kojima su reaktanti, produkti i katalizator u istom agregacijskom stanju, najčešće plinovitom ili tekućem. U većini homogenih katalitičkih reakcija, kao katalizatori se koriste organometalni spojevi i koordinacijski spojevi metala, a homogeni katalizatori nazivaju se još i molekulskim katalizatorima s obzirom na to da su najčešće topljivi u reakcijskom mediju. U heterogenim katalitičkim reakcijama, katalizator je prisutan u drugačijem agregacijskom stanju u odnosu na reaktante i produkte. Katalizator u heterogenoj katalizi obično je krutina koja katalizira reakciju koja se događa u plinovitom ili tekućem agregacijskom stanju. Skupina katalizatora u heterogenoj katalizi obuhvaća širok spektar kemijskih vrsta, a među važnijim predstavnicima su metali, oksidi i sulfidi metala te zeoliti, a u novije doba sve veća pozornost se pridaje metaloorganskim mrežama (engl. *metal-organic frameworks*, MOF).^{188,189}

U usporedbi s molekulskim katalizatorima, katalizatori u heterogenoj katalizi znatno su robustniji i termički su stabilniji te mogu podnijeti oštrije reakcijske uvjete poput visokih temperatura i tlakova kojima se odlikuje većina industrijski važnih procesa. Budući da povišena temperatura pogoduje većoj pretvorbi reaktanata u produkte uz kraće reakcijsko vrijeme, heterogena kataliza predstavlja učinkovitiji i ekonomski isplativiji proces od homogene katalize. Osim toga, u heterogenoj katalizi izbjegava se korak razdvajanja produkata od katalizatora što čini cjelokupni proces efikasnijim i ekološki prihvatljivijim. Stoga ne iznenađuje da heterogena kataliza ima ključnu ulogu u više od 80 % industrijskih procesa za proizvodnju kemikalija na globalnoj razini.^{188,189}

2.4.1.3. Katalizatori u heterogenoj katalizi

U heterogenoj katalizi, katalitička reakcija se događa na aktivnim mjestima na površini čvrste tvari. Stoga je poželjno da heterogeni katalizator posjeduje čim veću specifičnu površinu. S obzirom na sastav, katalizatori u čvrstom agregacijskom stanju se dijele na jednokomponentne i višekomponentne. Jednokomponentni katalizatori ujednačenog su sastava te se katalitička reakcija može događati na malim aktivnim česticama velike specifične površine kao što je slučaj kod tzv. skeletnog niklovog katalizatora (engl. *Raney nickel*). Osim na površini malih čestica, katalitičke reakcije mogu se zbivati u šupljinama i kanalima poroznih krutina velike unutarnje specifične površine kakvu posjeduje zeolit ZSM-5.

Ipak, mnogo se češće koriste višekomponentni katalizatori koji se sastoje od katalitički aktivne komponente te jedne ili više katalitički neaktivnih tvari poput nosača i promotora koji doprinose aktivnosti, stabilnosti i selektivnosti osnovne katalitičke komponente katalizatora. Nosači obično čine oko 99 % ukupne mase katalizatora, a karakterizira ih velika površina na koju se katalitički aktivna komponenta nanosi u vrlo tankom sloju pri čemu dolazi do fizikalne adsorpcije. Nosači posjeduju poželjna mehanička svojstva te služe poboljšanju fizikalnih svojstava katalizatora, a najčešće korišteni nosači su Al_2O_3 , SiO_2 i C, no mogu se koristiti i MgO , TiO_2 , ZrO_2 i zeoliti.¹⁸⁸

2.4.1.3.1. Miješani oksidi u heterogenoj katalizi

Kao važni predstavnici katalizatora u heterogenoj katalizi ističu se miješani oksidi metala koji sadrže dva ili više oksida metala, a koji nalaze široku primjenu kao komercijalni katalizatori u raznim industrijskim procesima poput reakcija selektivne oksidacije, oksidativne dehidrogenacije, pretvorbe biomase, uklanjanja hlapivih organskih spojeva i dr.^{190,191}

Od posebnog interesa su TMO koji predstavljaju ključne materijale u heterogenoj katalizi zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima. Površinske karakteristike TMO, uključujući kiselinско-bazna i redoks svojstva, mogu se precizno ugađati promjenama u sastavu i funkcionalizacijom površine, što omogućuje učinkovitu adsorpciju i aktivaciju molekula supstrata te prijenos elektrona na redoks-aktivnim mjestima tijekom katalitičke reakcije. Uz to, njihova termička i kemijska stabilnost te otpornost na sinteriranje čine ih idealnim kandidatima za katalitičke procese pri visokim temperaturama. Stoga TMO nalaze primjenu u raznim katalitičkim procesima, uključujući fotokatalizu, elektrokatalizu te druge kemijske reakcije, poput reakcija selektivne oksidacije i redukcije.³⁶

U području fotokatalize, TMO su ključni za reakcije poput fotokatalitičkog cijepanja vode, što omogućuje proizvodnju čiste i održive energije u obliku vodika, kao i za fotokatalitičku redukciju CO_2 u solarna goriva kao što su metanol i metan. U elektrokatalizi, TMO katalizatori imaju važnu ulogu u uređajima za pohranu i pretvorbu energije poput gorivnih ćelija, omogućujući pretvorbu kemijske energije u električnu oksidacijom goriva poput vodika ili metanola, a također se odlikuju visokom učinkovitošću u elektrolitičkom cijepanju vode. Osim toga, TMO se koriste kao komercijalni katalizatori u reakcijama selektivne oksidacije, koje su od ključne važnosti za proizvodnju industrijski značajnih kemikalija.³⁶

2.4.1.3.1.1. Miješani oksidi s vanadijem – katalizatori u reakcijama selektivne oksidacije

U kontekstu katalitičkih reakcija selektivne oksidacije, koje su ključne za kemijsku industriju, jer omogućuju proizvodnju ~25 % industrijski važnih organskih spojeva, posebno se ističu miješani oksidi koji sadrže vanadij. Njihova izvanredna katalitička svojstva čine ih neizostavnima u procesima funkcionalizacije organskih supstrata, poput pretvorbe olefina i parafina u spojeve visoke dodane vrijednosti, poput anhidrida maleinske kiseline, akrilne kiseline i akrilonitrila. Visoka katalitička aktivnost i selektivnost katalizatora koji sadrže vanadij proizlazi iz prisustva dvostruke veze $V=O$, koja djeluje kao aktivno mjesto za aktivaciju supstrata, te sposobnosti vanadija da poprimi različita oksidacijska stanja (V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}), što omogućuje prijenos elektrona tijekom katalitičke reakcije.⁴⁰

U procesima aktivacije alkana, poput reakcije oksidativne dehidrogenacije (ODH), oksidacija započinje apstrakcijom vodika s molekule alkana, pri čemu kisikova vrsta O^- ima ključnu ulogu. Nastanak vrste O^- može se pripisati strukturnim defektima, poput viška aniona kisika ili kationskih praznina, što se očituje kroz poluvodička svojstva *p*-tipa ovih materijala, ili s termički aktiviranim prijenosom naboja $V^{5+}=O^{2-} \rightarrow V^{4+}-O^-$. Uz to, dvostruka veza $V=O$, veze $V-O-V$ i prisutnost vanadijevih iona u dva ili više oksidacijskih stanja omogućuju lokaliziranu aktivaciju alkana, prijenos elektrona i stabilizaciju međuprodukata, dok peroksidne i superoksidne kisikove vrste na površini katalizatora dodatno povećavaju reaktivnost i selektivnost.¹⁹²

Posebno su značajni katalizatori iz sustava $V-P-O$ poput vanadil pirofosfata, $(VO)_2P_2O_7$, koji se koristi za selektivnu oksidaciju *n*-butana u anhidrid maleinske kiseline.³⁷ Visoka selektivnost ovog katalizatora proizlazi iz prisutnosti različitih vrsta kisikovih veza, uključujući terminalne veze $V=O$ te veze $V-O-V$ i $V-O-P$, kao i aktivirane kisikove vrste, poput peroksida i superoksida. Dodatno, prisutnost redoks parova $V^{5+}-V^{4+}$ omogućuje učinkovit prijenos elektrona, pri čemu ključnu ulogu u katalitičkoj aktivnosti igraju Lewisova kisela mjesta (V^{5+} , V^{4+}).¹⁹² Također, pokazano je da tijekom katalitičke reakcije dolazi do amorfizacije površine, pri čemu amorfna VPO faza pokazuje visoku katalitičku učinkovitost.⁴¹

Dodatak niobijevog fosfata, $NbOPO_4$, $(VO)_2P_2O_7$ katalizatoru značajno poboljšava katalitička svojstva u selektivnoj oksidaciji butana u anhidrid maleinske kiseline. Promotorski učinak $NbOPO_4$ proizlazi iz sposobnosti iona Nb^{5+} da zamijeni dio iona V^{4+} u strukturi $(VO)_2P_2O_7$, stvarajući čvrste otopine $VNbPO$ koje pokazuju poboljšana katalitička svojstva. Naime, zbog veće elektronegativnosti iona Nb^{5+} u odnosu na V^{4+} , uvođenje niobija povećava

broj Lewisovih kiselih mjesta na površini VNbPO katalizatora u odnosu na slabija Lewisova kiselina mjesta prisutna na površini $(VO)_2P_2O_7$, što pogoduje učinkovitoj aktivaciji molekula butana, značajno povećavajući selektivnost i učinkovitost procesa oksidacije, te snižavajući temperaturu početka oksidacije i povećavajući ukupni prinos anhidrida maleinske kiseline.¹⁹³

Katalizatori koji sadrže vanadij često se koriste u kombinaciji s drugim oksidima metala kako bi se poboljšala njihova učinkovitost i selektivnost prema željenim produktima. Miješani oksidi, poput V–Nb–O, Mo–V–Nb–O i Mo–V–Te–Nb–O, ističu se visokom učinkovitošću u reakcijama oksidativne dehidrogenacije propana u propilen, amoksidacije propana u akrilonitril te oksidacije propana u akrilnu kiselinu.^{38,192,194,195} V–Nb–O katalizatori pritom pokazuju visoku selektivnost prema propilenu,³⁸ dok složene interakcije između molibdena, vanadija, telurija i niobija u katalizatorima iz sustava Mo–V–Te–Nb–O usmjeravaju reakciju u smjeru nastajanja akrilonitrila^{192,194} odnosno akrilne kiseline,¹⁹⁵ pri čemu njihova specifična selektivnost proizlazi iz precizne raspodjele aktivnih mjesta.

Osim toga, vanadati poput $CrVO_4$, $NbVO_5$, $Ni_3(VO_4)_2$, $AlVO_4$, $Co_3(VO_4)_2$, $FeVO_4$ i $AgVO_4$, pokazuju visoku katalitičku aktivnost i selektivnost u oksidaciji metanola u formaldehid.^{196,197} Štoviše, ovi materijali pokazuju izvanrednu stabilnost u uvjetima oksidacije metanola, za razliku od komercijalno korištenog katalizatora $MoO_3/Fe_2(MoO_4)_3$, kod kojeg dolazi do trošenja molibdenovog oksida tijekom reakcije zbog nastanka molibden-metoksi vrsta, koje su hlapljive u korištenim reakcijskim uvjetima. Iz tog razloga, industrijski katalizator se sastoji od smjese $MoO_3/Fe_2(MoO_4)_3$ s viškom molibdenovog(VI) oksida kako bi se nadomjestile katalitički aktivne vrste MoO_x na površini $Fe_2(MoO_4)_3$ te spriječilo izlaganje katalitički aktivnih mjesta željezovog oksida, koji usmjeravaju reakcije prema nastajanju značajnih količina dimetil etera. Nasuprot tome, vanadati postižu visoku katalitičku aktivnost i selektivnost prema formaldehidu, bez potrebe za dodavanjem dodatne faze poput V_2O_5 . Štoviše, detaljna istraživanja površinskih svojstava vanadata potvrđuju da je njihova površina obogaćena katalitički aktivnim vrstama VO_x , koje pokazuju veću aktivnost od vrsta MoO_x , što dodatno doprinosi njihovoj učinkovitosti.¹⁹⁶

Treba istaknuti rezultate istraživanja dvokomponentnih katalizatora iz sustava Fe–V–O za oksidaciju metanola u formaldehid, koji ukazuju na superiorna katalitička svojstva miješanih oksida metala poput $FeVO_4$ i vanadijevog oksida nanesenog na $\alpha-Fe_2O_3$ kao nosač, u usporedbi s jednokomponentnim sustavima, V_2O_5 i $\alpha-Fe_2O_3$.¹⁹⁷ Naime, dok površina kiselih svojstava $\alpha-Fe_2O_3$ katalizatora usmjerava reakciju oksidacije metanola prema nastajanju dimetil-etera,

nanošenje amornog sloja vanadijevih vrsta na α -Fe₂O₃ nosaču značajno mijenja njegovu prirodu, smanjujući kiselost površine i povećavajući redoks karakter, što rezultira preferiranim nastajanjem formaldehida. Iako jednokomponentni V₂O₅ također pokazuje visoku selektivnost prema formaldehidu, njegova katalitička učinkovitost ograničena je niskom učestalošću pretvorbe. Nasuprot tome, FeVO₄ pokazuje superiorna katalitička svojstva, uključujući visoku selektivnost prema formaldehidu i visoku učestalost pretvorbe, a detaljna strukturna istraživanja ukazuju da ključnu ulogu u postizanju selektivne pretvorbe metanola u formaldehid ima upravo amorfni sloj na površini FeVO₄ katalizatora bogat vrstama VO_x.¹⁹⁷

Dvokomponentni sustav V₂O₅ i FeVO₄ također je učinkovit u epoksidaciji ciklooktena pri blagim reakcijskim uvjetima uz *tert*-butilhidroperoksid kao oksidans, postižući visoku pretvorbu (96,5 %) i selektivnost (90,2 %) prema željenom epoksidu, te pokazuje odličnu stabilnost i mogućnost recikliranja.³⁹ Štoviše, različite vrste kemijskih spojeva koji sadrže vanadij pokazuju značajan katalitički potencijal u reakcijama epoksidacije, a zahvaljujući visokoj selektivnosti često se koriste u preparativnoj kemiji.¹⁹⁸ Među najčešće korištenim i najistraživanijim spojevima ističu se kompleksni spojevi poput vanadil acetilacetonata, VO(acac)₂, i oksovanadijevih(IV) spojeva sa Schiffovim bazama kao ligandima, te polioksometalata¹⁹⁹ i MOF-ova.²⁰⁰

Unatoč dokazima koji upućuju na ključnu ulogu amornih faza u miješanim oksidima metala s vanadijem kao učinkovitim katalizatorima u reakcijama oksidacije, iznenađuje da je uloga amornih materijala poput višekomponentnih oksidnih stakala i staklo-keramika vrlo slabo istražena u usporedbi s kristalnim katalizatorima. Naime, povuče li se paralela sa sustavima stakala i staklo-keramika koja sadrže TMO, u literaturi se može pronaći niz primjera miješanih oksida TM koji pokazuju izvrsna katalitička svojstva u reakcijama oksidacije, kao što je detaljno prikazano u ovom poglavlju. Nasuprot tome, istraživanja koja se fokusiraju na analogne sustave stakala i staklo-keramika vrlo su rijetka, te se ovi materijali u literaturi češće nalaze u ulozi nosača u heterogenoj katalizi, pri čemu oni sami po sebi nisu katalitički aktivni.

2.4.1.3.2. Amorfne krutine u heterogenoj katalizi

Premda kristalni materijali dominiraju u heterogenoj katalizi, a fundamentalna istraživanja katalitičkih reakcija uglavnom se provode na kristalnim krutinama kao modelnim sustavima, jer njihova poznata struktura omogućuje lakše određivanje odnosa između strukture i reaktivnosti, amorfne krutine također zauzimaju važnu ulogu u ovom području. Osim što su često jeftiniji od kristalnih analoga, njihova fizikalna svojstva, poput poroznosti, mogu se

ugađati s većom lakoćom, a zahvaljujući svojoj strukturnoj fleksibilnosti i uređenju kratkog dosega, amorfni materijali mogu pokazivati veću katalitičku aktivnost i selektivnost. Međutim, heterogena priroda sastava materijala poput staklo-keramika i amorfnih struktura materijala poput stakala čini identifikaciju katalitički aktivnih mjesta izrazito izazovnom, a nedostatak metoda za preciznu karakterizaciju amorfnih materijala na atomskoj razini dodatno otežava razumijevanje njihovih katalitičkih svojstava.^{201,202}

Amorfni materijali, poput amorfne silike, alumine i miješane silike-alumine te zeolita i staklenih vlakana, često se koriste kao nosači katalitičkih aktivnih tvari u heterogenoj katalizi, a porozna struktura ovih materijala osigurava veliku specifičnu površinu, što omogućuje stabilizaciju katalitički aktivnih vrsta na njihovoj površini i učinkovitu interakciju reaktanata i produkata s katalitički aktivnim fazama. Amorfna silika se ističe svojom kemijskom inertnošću i otpornošću na redukciju, dok amorfna silika-alumina, zahvaljujući izuzetnoj hidrotermalnoj stabilnosti, predstavlja pouzdan nosač za katalizatore u zahtjevnim procesima poput hidrokrekiranja ugljikovodika.²⁰² Uz to, staklena vlakna s dodatnim slojem amorfne silike pokazala su se izvrsnim nosačem za V_2O_5 katalizatore u selektivnoj oksidaciji sumporovodika u sumpor, osiguravajući visoku aktivnost i selektivnost pri nižim temperaturama zahvaljujući homogeno raspoređenim katalitičkim centrima na njihovoj površini.²⁰³

Osim kao nosači, amorfni materijali također se mogu koristiti direktno kao katalizatori. Amorfni sulfidi i boridi prijelaznih metala, poput Co_2B ²⁰⁴ i MoS_2 ,²⁰⁵ pokazuju superiorna katalitička svojstva u elektrokatalitičkom cijepanju vodika u usporedbi s njihovim kristalnim analogima. Također, amorfni bimetalni ZnCu-MOF-74 ističe se visokom aktivnošću i selektivnošću u redukciji CO_2 u metanol, nadmašujući svoj kristalni analog zahvaljujući dodatnim aktivnim mjestima koja nastaju tijekom amorfizacije i postižući selektivnost usporedivu s industrijskim katalizatorima poput $Cu/ZnO/Al_2O_3$.²⁰⁶ Zanimljivo je istaknuti katalizatore iz V–P–O sustava, koji tijekom selektivne oksidacije *n*-butana u anhidrid maleinske kiseline podliježu transformaciji iz kristalne faze $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ u amorfnu fazu, pri čemu amorfizacija površine osigurava dodatna aktivna mjesta i povećava katalitičku aktivnost, što ih čini dvostruko učinkovitijima od konvencionalnih V–P–O katalizatora.²⁰⁷

Kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju, iznenađuje da o staklima i staklo-keramikama, kao predstavnicima amorfnih materijala, nije dostupan velik broj radova koji se bave ispitivanjem njihovih katalitičkih svojstava. Među rijetkima, ističu se istraživanja fotokatalitičke učinkovitosti stakala iz sustava $CaO-B_2O_3-V_2O_5$, koja pokazuju iznimnu

fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metilenskog modrila pod UV zračenjem, a najbolja katalitička svojstva povezana su s visokim udjelom V_2O_5 , koji djeluje kao ključna katalitički aktivna komponenta.⁴² Također, visoku fotokatalitičku aktivnost u razgradnji metilenskog modrila pokazuju staklo-keramike dobivene termičkom obradom stakala iz sustava $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ recikliranog iz kućnog otpada. Visoka katalitička aktivnost ovih staklo-keramika povezana je s prisutnošću veza $Fe-O$, pri čemu najbolja katalitička svojstva bilježe staklo-keramika koje sadrže nanočestice kristalne faze $\alpha-Fe_2O_3$.⁴³

2.4.1.4. Katalitička deoksigenacija masnih kiselina

Dizelska biogoriva dobivena iz biomase, poput biodizela i obnovljivog dizela, predstavljaju održivu alternativu fosilnim gorivima, a ključni proces u njihovoj proizvodnji je katalitička deoksigenacija lipida, pri čemu se masne kiseline često koriste kao modelni sustav za istraživanje reakcijskih mehanizama. Unatoč značajnom napretku u razvoju katalizatora, uporaba visokih tlakova vodika u hidrideoksigenaciji predstavlja izazov zbog sigurnosnih razloga, te se istraživanja usmjeravaju na katalitičke sustave bez prisustva vodika i otapala.

2.4.1.4.1. Dizelska biogoriva dobivena iz biomase kao održiva alternativa fosilnim gorivima

Klimatske promjene, neprekidni porast energetske potrošnje i iscrpljivanje prirodnih resursa predstavljaju ključne izazove 21. stoljeća, te ističu potrebu za razvojem novih, održivijih, učinkovitijih i ekološki prihvatljivijih izvora energije.

Dizelska biogoriva dobivena iz biomase (engl. *biomass-based diesel fuel*), poput biodizela (engl. *biodiesel*) i obnovljivog dizela (engl. *renewable diesel*), ističu se kao obećavajuća alternativa fosilnim gorivima zahvaljujući ekološkoj prihvatljivosti, smanjenju emisije stakleničkih plinova, biorazgradivosti te visokoj tehničkoj kvaliteti. Biomasa za proizvodnju biogoriva uključuje sirovine bogate lipidima, poput biljnih ulja (sojino ulje, ulje repice i palmino ulje), životinjskih masti te otpadnih ulja i masti, zatim izvore poput mikroalgi i celulozne biomase poput drva, šumskog otpada i poljoprivrednih ostataka, a kvaliteta biogoriva usko je povezana s podrijetlom i sastavom tih sirovina. Za razliku od fosilnih goriva, biogoriva ne sadrže štetne sumporove spojeve ni aromatske ugljikovodike poput benzena. Osim toga, biodizel i obnovljivi dizel ističu se višim cetanskim brojem u odnosu na fosilni dizel, što osigurava učinkovito izgaranje i pouzdan rad u motorima.^{208,209}

Biodizel se sastoji od metilnih estera masnih kiselina (engl. *fatty acid methyl esters*, FAME), koji se primarno proizvode katalitičkom transesterifikacijom triglicerida uz dodatak

kratkolančanih alkohola pod blagim reakcijskim uvjetima. Alkilni lanci masnih kiselina obično se kreću od C10 do C22, dok su najčešći esteri metanola ili etanola. S druge strane, obnovljivi dizel sastavom je vrlo sličan fosilnom dizelu, jer se dominantno sastoji od smjese dugolančastih *n*-alkana i razgranatih alkana. Posebno se ističe *n*-heptadekan, koji doprinosi visokom cetanskom broju, termičkoj stabilnosti i energetske gustoći goriva.^{208,209}

Proizvodni proces za obnovljivi dizel najčešće podrazumijeva hidroobradbu iz biomase bogate lipidima pod visokim temperaturama i tlakovima u prisustvu vodika te uz primjenu katalizatora, a alternativne metode uključuju katalitičku pirolizu, proces koji obuhvaća složene reakcije poput deoksigenacije, izomerizacije i aromatizacije.²¹⁰ Katalitička deoksigenacija lipida ključna je za poboljšanje kvalitete i stabilnosti proizvoda pirolize, budući da visok sadržaj kisika u sirovinama može rezultirati niskom kaloričnom vrijednošću, visokom viskoznošću i degradacijom goriva.

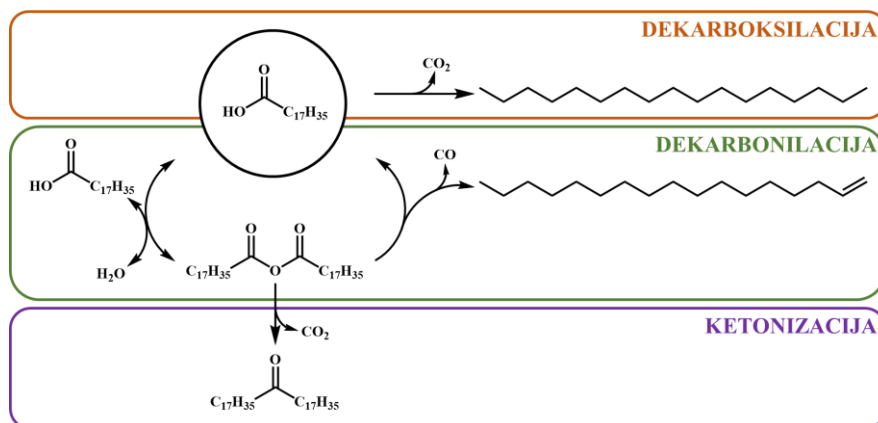
2.4.1.4.2. Masne kiseline kao modelni sustav za istraživanje katalitičke deoksigenacije lipida

Kao modelni spojevi za istraživanje katalitičke deoksigenacije lipida koriste se masne kiseline koje čine ~95 % molekulske mase triglicerida. Glavni putevi za deoksigenaciju masnih kiselina uključuju hidroleoksisaciju, dekarboksilaciju i dekarbonilaciju, pri čemu se kisik uklanja u obliku vode, ugljikovog dioksida ili ugljikovog monoksida.^{211–213}

Posljednjih godina, istraživanja su usmjerena na razvoj visokoučinkovitih katalizatora za deoksigenaciju masnih kiselina, a među najistraživanijim katalizatorima ističu se plemeniti metali poput Ru, Rh, Pd, Ir i Pt na nosačima poput ugljika, SiO₂, MgO i Al₂O₃.²¹⁴ Međutim, upotreba plemenitih metala suočava se s ograničenjima poput visoke cijene i sklonosti katalizatora deaktivaciji tijekom dugotrajne uporabe. Zbog toga raste interes za razvoj pristupačnijih i održivijih rješenja, s posebnim naglaskom na katalizatore temeljene na TM, poput mangana, kobalta, nikla, bakra i volframa, koji pokazuju značajan potencijal kao ekonomična i učinkovita alternativa plemenitim metalima.^{215–218} Unatoč značajnom napretku u razvoju katalizatora, uporaba visokih tlakova vodika u reakcijama hidroleoksisacije predstavlja izazov zbog visokih troškova i sigurnosnih rizika, te se istraživanja usmjeravaju na katalitičke sustave bez prisustva vodika i otapala.^{211–213}

Kako bi se izbjegla uporaba vodika, značajni naponi usmjereni su na istraživanje deoksigenacije masnih kiselina u inertnoj atmosferi u temperaturnom rasponu od 250–380 °C. Među ranijim istraživanjima ističe se rad S. A. W. Hollaka i suradnika,²¹¹ u kojem je proučavan utjecaj temperature na ishod katalitičke deoksigenacije stearinske kiseline u atmosferi N₂ uz

katalizator Pd na nosaču Al_2O_3 . Pokazano je da termički tretman pri $250\text{ }^\circ\text{C}$ rezultira niskom pretvorbom stearinske kiseline u *n*-heptadekan od 8 % sa 100 %-tnom selektivnošću, dok povišenje temperature na $300\text{ }^\circ\text{C}$ povećava pretvorbu na 20 %, pri čemu 58 % produkata odgovara *n*-heptadekanu, a 41 % nezasićenim C17 ugljikovodicima. Međutim, daljnje povećanje temperature na $350\text{ }^\circ\text{C}$ rezultira značajnim padom selektivnosti prema *n*-heptadekanu, pri čemu stearon postaje dominantni produkt. Autori predlažu reakcijske korake deoksigenacije stearinske kiseline, pri čemu *n*-heptadekan nastaje direktnom dekarboksilacijom stearinske kiseline, dok je anhidrid stearinske kiseline identificiran kao reaktivni intermedijar čijom dekarbonilacijom nastaje nezasićeni produkt, 1-heptadeken, a dekarboksilacijom dolazi do ketonizacije u stearon (shema 1).



Shema 1. Shema reakcijskih koraka u procesu deoksigenacije stearinske kiseline u atmosferi N_2 uz katalizator Pd na nosaču Al_2O_3 .

Važno je istaknuti da komercijalno dostupan katalizator na temelju plemenitog metala Pd, koji inače pokazuje visoku aktivnost i selektivnost u procesima hidroobradbe, u uvjetima bez prisustva H_2 pokazuje vrlo ograničenu aktivnost i selektivnost prema željenom produktu, *n*-heptadekanu.

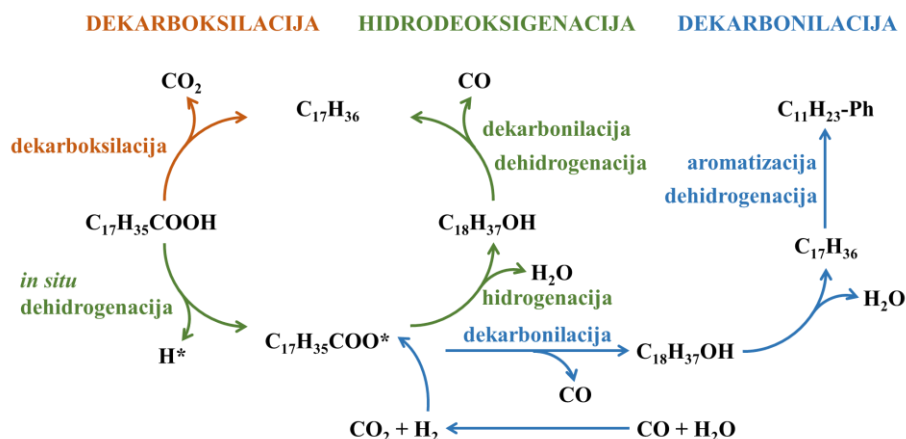
Nasuprot tome, katalizatori temeljeni na TM ostvaruju znatno bolje rezultate, što ukazuje na njihov veći potencijal u reakcijskim uvjetima bez prisustva H_2 . Primjerice, W. Li i suradnici²¹² su primjenom niklovog(II) acetata, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, pri $350\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi N_2 nakon 2 h postigli pretvorbu stearinske kiseline od 57,4 %, od čega 72 % produkata čine C17 ugljikovodici (~39 % heptadekena i ~33 % *n*-heptadekana). Kako bi utvrdili reakcijski mehanizam raspada stearinske kiseline proveli su eksperimente s različitim supstratima. Vođeni rezultatima istraživanja S. A. W. Hollaka i suradnika,²¹¹ koji predlažu anhidrid stearinske kiseline kao reakcijski intermedijar, W. Li i suradnici su proveli eksperimente s anhidridom stearinske

kiseline kao ishodnim spojem.²¹² Rezultati njihovog istraživanja pokazuju da se anhidrid stearinske kiseline i bez dodatka katalizatora pretežno raspada na stearon i stearinsku kiselinu te heptadeken i *n*-heptadekan. No, bez dodatka katalizatora, selektivnost prema ugljikovodicima C17 vrlo je niska te oni nastaju u iskorištenju od 1,24 % s obzirom na heptadeken i 0,83 % s obzirom na *n*-heptadekan. S druge strane, dodatak Ni(OAc)₂ anhidridu stearinske kiseline u reakcijskim uvjetima pri 350 °C u atmosferi N₂, nakon 30 min rezultira značajnim povećanjem selektivnosti prema heptadekenu i *n*-heptadekanu koji nastaju u iskorištenju od 15,6 % odnosno 22,2 %. IR spektroskopijom utvrđena je prisutnost CO₂ i CO u reakcijskoj smjesi, čime je potvrđeno da u danim uvjetima dolazi i do reakcije dekarbonilacije i reakcije dekarboksilacije, pri čemu kao konačni produkti nastaju heptadeken i *n*-heptadekan.

Treba napomenuti da je dodatak katalizatora nužan za selektivnu deoksigenaciju stearinske kiseline u *n*-heptadekan, čemu svjedoče rezultati istraživanja pirolitičkog raspada stearinske kiseline u atmosferi N₂, u kojima su K. D. Maher i suradnici²¹⁹ ispitali utjecaj temperature (200–450 °C) i vremena (0,5–8 h) na vrstu i količinu dobivenih produkata. Premda piroliza stearinske kiseline pri nižim temperaturama od 200 °C i 255 °C dovodi do nastajanja *n*-heptadekana i CO₂ u reakcijskoj smjesi, stupanj pretvorbe stearinske kiseline u tim uvjetima ostaje vrlo nizak. Slične su rezultate dobili i W. Li i suradnici²¹² koji su pokazali da, bez dodatka katalizatora, pretvorba stearinske kiseline u atmosferi N₂ iznosi samo 4,8 % nakon 2 h pri 350 °C. Također, rezultati istraživanja analitičkim pirolizatorom (Py-GC/MS) koje su B. Chen i suradnici²¹³ proveli u struji N₂, pokazuju da, bez dodatka katalizatora, pretvorba stearinske kiseline iznosi 0,2 % pri 405 °C.

U ovom radu, B. Chen i suradnici također su proveli detaljno istraživanje katalitičke pirolize masnih kiselina i ulja u tekuća biogoriva te predstavili visokoučinkoviti Ni-katalizator na nosaču od ugljika dobivenog iz biomase. Posebno treba istaknuti rezultate katalitičkih ispitivanja provedenih na stearinskoj kiselini kao modelnom supstratu, koji pokazuju da pripremljeni katalizator pri 380 °C postiže gotovo potpunu pretvorbu (99,6 %) te visok ukupni prinos alkana od 95,1 %, uz visoku selektivnost prema *n*-heptadekanu (88,9 %). *In-situ* infracrvenom spektroskopijom (engl. *in-situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectra*, DRIFTS) istražen je reakcijski put katalitičke deoksigenacije, a dobiveni rezultati ukazuju na to da visoka učinkovitost Ni-katalizatora na nosaču od ugljika dobivenog iz biomase proizlazi iz sinergijskog učinka višestrukih aktivnih mjesta za dekarboksilaciju i hidrideoksigenaciju. Kisikove funkcionalne skupine, poput skupina C–OH, i nanočestice Ni

identificirane su kao aktivna mjesta za dekarboksilaciju, dok su nanoklasteri Ni u kojima su atomi Ni koordinirani s kisikom glavno aktivno mjesto za hidroleoksidaciju. Predloženi reakcijski koraci u procesu deoksidacije stearinske kiseline prikazani su na shemi 2.²¹³



Shema 2. Shema reakcijskih koraka u procesu deoksigenacije stearinske kiseline u atmosferi N_2 uz Ni-katalizator na nosaču od ugljika dobivenog iz biomase.

Osim Ni-katalizatora, važno je istaknuti da vrlo dobra katalitička svojstva u reakcijama deoksigenacije masnih kiselina pokazuju i bimetalni katalizatori koji sadrže TM. Istraživanja katalitičke učinkovitosti bimetalnog katalizatora CoMo u reakcijama deoksigenacije oleinske kiseline koja su proveli J.-O. Shim i suradnici,^{220,221} pokazuju da je u inertnoj atmosferi N₂ pri 300 °C moguće postići visok stupanje pretvorbe oleinske kiseline (88,9 %) sa selektivnošću prema zasićenim/nezasićenim ugljikovodicima s duljinom lanca od 9–17 atoma C od 48,1 %.²²¹ Selektivnost prema dugolančastim ugljikovodicima C17 pritom iznosi 25,5 % (8,2 % *n*-heptadekana i 17,3 % 8-heptadekena), a prema kraćim C9–C16 ugljikovodicima 22,6 %. Vrijedi napomenuti da se među dobivenim produktima također pojavljuju linolna i stearinska kiselina u manjim udjelima od 5,0 i 7,2 %, sugerirajući da oleinska kiselina podliježe reakcijama hidrogenacije/dehidrogenacije, što je dodatno potvrđeno rezultatima mikro-GC analize kojom je detektiran H₂. Na temelju visoke selektivnosti prema 8-heptadekenu, autori zaključuju da je dekarboksilacija najzastupljenija reakcija.

Nadalje, koristeći se sličnim reakcijskim uvjetima, H. Chen i suradnici²²² pokazali su da bimetalni katalizator NiPt na nosaču Al₂O₃, pri temperaturi od 350 °C, postiže potpunu pretvorbu oleinske kiseline nakon 120 minuta, uz iznimno visoku selektivnost prema *n*-heptadekanu od čak 91 %. Slična istraživanja proveli su J. Zhong i suradnici,²²³ koristeći stearinsku kiselinu kao modelni supstrat, te su pokazali da bimetalni katalizator NiFe

na ugljičnom nosaču pri 330 °C omogućuje postizanje gotovo potpune pretvorbe stearinske kiseline (99,9 %) u *n*-heptadekan uz visoku selektivnost od 76,8 %.

Međutim, treba naglasiti da u svim predstavljenim istraživanjima priprava učinkovitih katalizatora uključuje složene procese poput depozicije atomskih slojeva (engl. *atomic layer deposition*),²²² metode impregnacije^{221–223} i koprecipitacije,^{220–223} hidrotermalne sinteze²²¹ te sol-gel metode²²¹. Uz to, potreba za naknadnom obradom pripremljenih katalizatora, primjerice redukcijom u struji vodika,^{213,223} čini postupak pripreme ovih katalizatora dugotrajnim i financijski zahtjevnim, što bi moglo otežati njihovu primjenu u industrijskim procesima.

S druge strane, stakla i staklo-keramike se ističu kao materijali koje je moguće pripremiti jednostavnom i učinkovitom metodom naglog hlađenja taline odnosno kontroliranom kristalizacijom. Ovi procesi omogućuje visoku reproducibilnost i znatno pojednostavljaju pripremu ovih materijala na većim skalama, što je posebno važno za primjenu u katalitičkim procesima na industrijskoj razini. Uz to, ove metode omogućuje prilagodbu svojstava stakala i staklo-keramika jednostavnim izmjenama u sastavu, što dodatno povećava njihov potencijal za primjenu u ovom području.

Međutim, u literaturi je dostupan tek ograničen broj istraživanja na ovu temu, a među rijetkima se ističu radovi S.-Y. Choi i B.-K. Ryu⁴⁴ te H.-J. Jeong i suradnika,⁴⁵ koji su ispitivali katalitička svojstva stakala i staklo-keramika iz sustava 75V₂O₅-10P₂O₅-15B₂O₃ i 70V₂O₅-10Fe₂O₃-13P₂O₅-7B₂O₃ u termičkoj razgradnji linolne i stearinske kiseline primjenom termogravimetrijske analize. Rezultati njihovih istraživanja pokazali su da dodatak ovih stakala i staklo-keramika značajno snižava temperature početka i završetka raspada masnih kiselina, potvrđujući njihov povoljan katalitički učinak.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava stakala i staklo-keramika

U ovoj doktorskoj disertaciji istražena su stakla i staklo-keramike iz pet različitih serija iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ te jedne serije iz sustava $\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ sljedećih nominalnih sastava gdje χ predstavlja množinski udio:

- (1) serija **35Na10V-PNb** $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\chi = 0-40\%$
- (2) serija **35Na25V-PNb** $35\text{Na}_2\text{O}-25\text{V}_2\text{O}_5-(40-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\chi = 0-30\%$
- (3) serija **35Na-PNb** $35\text{Na}_2\text{O}-(65-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\chi = 0-45\%$
- (4) serija **35Na10Zn-PNb** $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{ZnO}-(55-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\chi = 0-40\%$
- (5) serija **35Na10Al-PNb** $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(55-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\chi = 0-35\%$
- (6) serija **Na/Nb-V-10P** $20/35\text{Na}_2\text{O}-70/55\text{V}_2\text{O}_5-10\text{P}_2\text{O}_5-(20\text{Nb}_2\text{O}_5)$

U prvih pet serija, klasični staklotvorac, P_2O_5 , postupno je zamjenjivan s uvjetnim staklotvorcem, Nb_2O_5 , u koracima po 5 %, dok je množinski udio Na_2O i drugog manjinskog oksida ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) konstantan. Posljednja serija, temeljena na vanadatno-fosfatnim ($\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$) staklima i staklo-keramikama s visokim množinskim udjelom V_2O_5 ($\chi \geq 55\%$), dodatno je pripravljena u svrhu ispitivanja katalitičkih svojstava.

Za pripravu stakala i staklo-keramika korištene su sljedeće kemikalije p. a.: Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$, Nb_2O_5 , V_2O_5 , Al_2O_3 i ZnO , a uzorci su pripremljeni *klasičnom tehnikom naglog hlađenja taline* u širokom kompozicijskom području. Ishodni spojevi su odvagani i pomiješani u odgovarajućem stehiometrijskom omjeru, a ishodne smjese su homogenizirane ručnim mljevenjem u tarioniku. Priređene reakcijske smjese postupno su zagrijavane do temperature taljenja u platinskom lončiću u atmosferi zraka u visokotemperaturnoj peći. Smjese su u prvom koraku kalcinirane pri $700\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 1 h, čime je uklonjena voda te je postignuta termička razgradnja $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ i Na_2CO_3 , uz oslobađanje plinova NH_3 i CO_2 . U sljedećem koraku, smjese su taljene u rasponu temperatura od $1100-1200\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu je temperatura povećavana s porastom udjela Nb_2O_5 kako bi se postigla viskoznost dovoljna za izlijevanje. Nakon 40 minuta pri danoj temperaturi, taline su izlivenе u kalup od nehrđajućeg čelika. Prije svake sinteze, odvagan je prazan lončić, a nakon sinteze odvagani su lončić i uzorak stakla. Budući da je gubitak mase manji od 1,5 % u odnosu na teorijski izračunatu masu stakla ciljanog sastava, sastav izlivenih stakala uzet je

kao nominalni sastav. Dobivena stakla podvrgnuta su postupku toplinskog popuštanja te su postupno ohlađena do sobne temperature. Temperature taljenja, T_t , reakcijskih smjesa, sastav uzoraka te opis njihove boje i teksture dani su u tablicama 4-9, a isprekidanom crtom označena je granica GFR iznad koje dolazi do djelomične kristalizacije uslijed hlađenja taline.

Tablica 4. Sastav uzoraka iz serije **35Na10V-PNb** te opis njihove boje i teksture, prosječna molarna masa stakla, M , i temperature taljenja reakcijskih smjesa, T_t

Uzorak	$\chi / \%$				$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	boja / tekstura
	Na ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			
35Na-10V-55P	35	10	55	0	117,95	1100	
35Na-10V-50P-5Nb	35	10	50	5	124,14	1100	
35Na-10V-45P-10Nb	35	10	45	10	130,33	1100	
35Na-10V-40P-15Nb	35	10	40	15	136,53	1150	crna, neprozirna / glatka, sjajna
35Na-10V-35P-20Nb	35	10	35	20	142,72	1150	
35Na-10V-30P-25Nb	35	10	30	25	148,92	1150	
35Na-10V-25P-30Nb	35	10	25	30	155,11	1200	
35Na-10V-20P-35Nb	35	10	20	35	161,30	1200	
35Na-10V-15P-40Nb	35	10	15	40	staklo- keramika	1200	zelena, neprozirna / hrapava, mat

Tablica 5. Sastav uzoraka iz serije **35Na25V-PNb** te opis njihove boje i teksture, prosječna molarna masa stakla, M , i temperature taljenja reakcijskih smjesa, T_t

Uzorak	$\chi / \%$				$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	boja / tekstura
	Na ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			
35Na-25V-40P	35	25	40	0	123,94	1100	
35Na-25V-35P-5Nb	35	25	35	5	130,13	1100	
35Na-25V-30P-10Nb	35	25	30	10	136,33	1100	crna, neprozirna / glatka, sjajna
35Na-25V-25P-15Nb	35	25	25	15	142,52	1150	
35Na-25V-20P-20Nb	35	25	20	20	148,71	1150	
35Na-25V-15P-25Nb	35	25	15	25	154,91	1150	
35Na-25V-10P-30Nb	35	25	10	30	staklo- keramika	1200	zelena, neprozirna / hrapava, mat

Tablica 6. Sastav uzoraka iz serije **35Na-PNb** te opis njihove boje i teksture, prosječna molarna masa stakla, M , i temperature taljenja reakcijskih smjesa, T_t

Uzorak	$\chi / \%$			$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	boja / tekstura
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			
35Na-65P	35	65	0	113,95	1100	
35Na-60P-5Nb	35	60	5	120,15	1100	
35Na-55P-10Nb	35	55	10	126,34	1100	
35Na-50P-15Nb	35	50	15	132,53	1150	
35Na-45P-20Nb	35	45	20	138,73	1150	bezbojna, prozirna / glatka, sjajna
35Na-40P-25Nb	35	40	25	144,92	1150	
35Na-35P-30Nb	35	35	30	151,11	1200	
35Na-30P-35Nb	35	30	35	157,31	1200	
35Na-25P-40Nb	35	25	40	163,50	1200	
35Na-20P-45Nb	35	20	45	169,70	1200	

Tablica 7. Sastav uzoraka iz serije **35Na10Al-PNb** te opis njihove boje i teksture, prosječna molarna masa stakla, M , i temperature taljenja reakcijskih smjesa, T_t

Uzorak	$\chi / \%$				$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	boja / tekstura
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			
35Na-10Al-55P	35	10	55	0	109,96	1100	bezbojna, prozirna / glatka, sjajna
35Na-10Al-50P-5Nb	35	10	50	5	116,15	1100	
35Na-10Al-45P-10Nb	35	10	45	10	122,34	1100	
35Na-10Al-40P-15Nb	35	10	40	15	128,54	1150	
35Na-10Al-35P-20Nb	35	10	35	20	134,73	1150	
35Na-10Al-30P-25Nb	35	10	30	25	140,92	1150	
35Na-10Al-25P-30Nb	35	10	25	30	147,12	1200	bijela, neprozirna / hrapava, mat
35Na-10Al-20P-35Nb	35	10	20	35	staklo-keramika	1200	

Tablica 8. Sastav uzoraka iz serije **35Na10Zn-PNb** te opis njihove boje i teksture, prosječna molarna masa stakla, M , i temperature taljenja reakcijskih smjesa, T_t

Uzorak	$\chi / \%$				$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	boja / tekstura
	Na ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			
35Na-10Zn-55P	35	10	55	0	122,94	1100	bezbojna, prozirna / glatka, sjajna
35Na-10Zn-50P-5Nb	35	10	50	5	129,14	1100	
35Na-10Zn-45P-10Nb	35	10	45	10	135,33	1100	
35Na-10Zn-40P-15Nb	35	10	40	15	141,52	1150	
35Na-10Zn-35P-20Nb	35	10	35	20	147,72	1150	
35Na-10Zn-30P-25Nb	35	10	30	25	153,91	1150	
35Na-10Zn-25P-30Nb	35	10	25	30	160,10	1200	
35Na-10Zn-20P-35Nb	35	10	20	35	166,30	1200	bijela, neprozirna / hrapava, mat
35Na-10Zn-15P-40Nb	35	10	15	40	staklo-keramika	1200	

Tablica 9. Sastav uzoraka iz serije **Na/Nb-V-10P** te opis njihove boje i teksture, prosječna molarna masa stakla, M , i temperature taljenja reakcijskih smjesa, T_t

Uzorak	$\chi / \%$				$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	boja / tekstura
	Na ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			
70V-10P-20Nb	-	70	10	20	194,67	1000	crna, neprozirna / glatka, sjajna
20Na-70V-10P	20	70	10	-	staklo-keramika	1000	crna, neprozirna / hrapava, mat
35Na-55V-10P	35	55	10	-		1000	zelena, neprozirna / hrapava, mat

3.2. Karakterizacija stakala i staklo-keramika

3.2.1. Opća fizikalna svojstva

3.2.1.1. Gustoća i molarni volumen

Gustoća, ρ , svih uzoraka određena je pri sobnoj temperaturi Arhimedovom metodom u etanolu. Molarni volumen, V_M , izračunat je prema formuli $V_M = M/\rho$, gdje je M prosječna molarna masa stakla određena kao suma umnoška množinskog udjela, χ_i , i molarne mase, M_i , pojedinih komponenti stakla ($M = \sum_i \chi_i M_i$).

3.2.1.2. Termička svojstva

Termička svojstva svih stakala određena su TGA/DSC analizom na instrumentu Mettler-Toledo TGA-DSC 3+. Mjerenja su provedena na ~30 mg praškastog uzorka u platinskim posudicama u temperaturnom području od 25 do 1000 °C brzinom zagrijavanja uzoraka od 20 °C/min uz protok kisika od 50 mL min⁻¹. Za vizualizaciju mjerenja i evaluaciju podataka korišten je program *Mettler-Toledo STARe Software 16.20*, dok su rezultati prikazani pomoću programa *OriginPro 2020*.

3.2.2. Strukturna i morfološka svojstva

3.2.2.1. PXRD

Difraktogrami svih uzoraka prikupljeni su rendgenskim difraktometrom Bruker D8 Discover opremljenim s detektorom LYNXEYE XE-T. Kao izvor zračenja, korištena je rendgenska cijev s bakrenom anodom (1,5418 Å) te su mjerenja provedena u Bragg-Brentano geometriji u rasponu 2θ od 10° do 70°. PXRD metodom potvrđen je amorfni karakter priređenih stakala, dok su djelomično kristalizirani uzorci analizirani kvalitativno i kvantitativno. Za kvalitativnu analizu korištena je baza podataka ICSD (engl. *Inorganic Crystal Structure Database*).²²⁴ Kvantitativna analiza provedena je metodom unutarnjeg standarda te su udjeli kristalne i amorfne faze izračunati Rietveldovim utočnjavanjem^{225,226} uz dodatak ZnO kao unutarnjeg standarda. Za vizualizaciju mjerenja i analizu podataka korišten je program *HighScore X'pert HighScore Plus 3.0*,²²⁷ dok su rezultati prikazani pomoću programa *OriginPro 2020*.

3.2.2.2. Vibracijska spektroskopija – Ramanova i IR spektroskopija

Ramanovi spektri svih uzoraka prikupljeni su pri sobnoj temperaturi u rasponu valnih brojeva od 1500–150 cm⁻¹ koristeći Thermo Scientific DXR Ramanov spektrometar s Nd:YAG laserskim zračenjem valne duljine pobude od 532 nm.

IR spektroskopija svih uzoraka provedena je na Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrometru tehnikom prigušene totalne refleksije (engl. *attenuated total reflectance*, ATR) u rasponu valnih brojeva od 4000–400 cm^{-1} .

Dobiveni spektri prikazani su pomoću programa *OriginPro 2020*, a složeni oblik eksperimentalno dobivenih Ramanovih spektara analiziran je u programu *OriginPro 2020* pomoću alata *Peak Analyzer* kojim je provedena dekompozicija nelinearnom metodom najmanjih kvadrata uz aproksimaciju vrpci Gaussianovom funkcijom.

3.2.2.3. MAS NMR

Uzorci iz serije **35Na10Al-PNb** analizirani su tehnikom MAS NMR na Bruker AVANCE NEO 400 MHz spektrometru pri magnetskom polju od 9,4 T. Svi su eksperimenti provedeni u cjevčicama (engl. *rotor*) promjera 4 mm, uz frekvenciju vrtnje od 12,5 kHz.

^{27}Al MAS NMR spektri snimljeni su pri frekvenciji od 104,3 MHz s vremenom trajanja pulsa (engl. *pulse length*, PL) od 0,5 μs , uz 512 snimaka i relaksacijsko vrijeme odgode (engl. *relaxation delay*, RD) od 0,5 s. ^{31}P MAS NMR spektri snimljeni su pri frekvenciji od 162,0 MHz s PL od 2,4 μs , uz broj snimaka od 16–64 te RD od 120 s. ^{27}Al i ^{31}P kemijski pomaci definirani su u odnosu na referentne uzorke jednomolarne vodene otopine $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ odnosno 85 %-tne vodene otopine H_3PO_4 , pri čemu su referentne vrijednosti postavljene na 0 ppm. Dekompozicija jednodimenzijskih (1D) MAS NMR spektara provedena je u programu *DMfit*,²²⁸ pri čemu je za analizu ^{27}Al spektara primijenjen Czjzekov model,²²⁹ dok je dekompozicija ^{31}P spektara provedena uz aproksimaciju vrpci Gaussianovom funkcijom.

Povezanost između aluminatnih i fosfatnih jedinica istražena je D-HMQC (engl. *dipolar heteronuclear multiple-quantum coherence*) eksperimentima koji pružaju uvid u $^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$ interakcije, odnosno prostornu udaljenost (engl. *spatial proximity*) između atoma Al i P.²³⁰ Dvodimenzijske (2D) korelacijske mape dobivene su uz $\pi/2$ pulseve s PL od 9 i 4,8 μs za ^{27}Al odnosno ^{31}P . Mjerenja su provedena u uvjetima sinkronizacije pulsnog slijeda s frekvencijom vrtnje rotora, pri čemu je prikupljeno 2974×24 akvizicijskih točaka, uz broj snimaka od 512–1024 i RD od 0,5 s. Heteronuklearna dipolna sprega ponovno je uvedena primjenom SR4^2_1 pulsnog slijeda ($2 \times 0,5$ s) u ^{31}P dimenziji.

$^{27}\text{Al}/^{31}\text{P}$ i $^{23}\text{Na}/^{31}\text{P}$ interakcije dodatno su istražene REDOR (engl. *rotational echo double resonance*) tehnikom, koja omogućuje kvantifikaciju heteronuklearnog dipolnog međudjelovanja u multispinskim sustavima.²³¹ Ovaj se pulsni slijed sastoji od dvaju eksperimenata, pri čemu S_0 predstavlja prvi signal u kojem nema heteronuklearne dipolne

sprege, te se njegova amplituda uspoređuje s amplitudom drugog signala, S , dobivenog u prisustvu heteronuklearne dipolne sprege. Ovisnost normirane razlike $(S_0 - S)/S_0 = \Delta S/S_0$ o vremenu odgode jeke (engl. *echo delay*) omogućuje kvantifikaciju heteronuklearnih udaljenosti u multispinskim sustavima, a na temelju dobivenih rezultata moguće je odrediti broj atoma fosfora koji okružuju atome aluminija. REDOR eksperimenti provedeni su uz $\pi/2$ pulseve s PL od 9 i 8 μs za $^{27}\text{Al}/^{23}\text{Na}$ i ^{31}P , uz 64 snimaka i RD od 0,5 s.

3.2.2.4. SEM-EDS

Morfologija i elementarni sastav djelomično kristaliziranih uzoraka analizirani su metodom SEM-EDS. U ovu svrhu korišteni su pretražni elektronski mikroskop Thermo Scientific Axia™ ChemiSEM™ opremljen s EDS detektorom, te pretražni elektronski mikroskop JEOL JSM 7000F s elektronskim topom koji radi na principu emisije poljem (engl. *field emission*, FE), opremljen Oxford Instruments EDS spektrometrom.

3.2.3. Određivanje udjela iona V^{4+}

Metodom EPR analizirani su uzorci iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb** i **Na/Nb-V-10P**, koje sadrže vanadij. EPR spektri snimljeni su na sobnoj temperaturi pomoću Bruker cw-ESR EMXmicro spektrometra fiksne frekvencije od $\sim 9,83$ GHz. Dobiveni EPR spektri su dvostruko integrirani te su područja normalizirana pomoću eksperimentalnih parametara. Koristeći Mn^{2+} kao standard, za sve uzorke određena je koncentracija spina (spin/g), te je iz dobivenih podataka određen omjer V^{4+}/V_{uk} .

3.2.4. Električna svojstva

Električna svojstva svih uzoraka istražena su metodom ss-IS. Električna mjerenja provedena su koristeći sustav za mjerenje (Dodatak, slika D1) koji se sastoji od analizatora impedancije Novocontrol Alpha-AN dielektrični spektrometar, ćelije s uzorkom, kriostatskog sustava za kontrolu temperature *Novocontrol Novocool* i računala sa softverskim paketom *Novocontrol WinDETA 5.65*. za mjerenje i analizu podataka.

Za električna mjerenja, uzorci su pripremljeni u obliku monolitnih diskova, ispoliranih na debljinu od ~ 1 mm, te je na obje strane diskova nanesen tanki sloj zlata magnetronskim rasprašivanjem pomoću *Sputter Coater SC7620* uređaja. Tako priređen uzorak postavljen je u ćeliju između dviju elektroda, a električna mjerenja provedena su u atmosferi dušika u širokom rasponu frekvencija, od 10^{-2} do 10^6 Hz, i temperatura, od -90 do 240 °C, u koracima po 30 °C te uz kontrolu temperature od $\pm 0,2$ °C.

Vrijednosti električne provodnosti, σ^* , i dielektrične permitivnosti, ε^* , izračunate su iz dobivenih vrijednosti kompleksne impedancije, Z^* , i geometrije uzorka pomoću softvera *Novocontrol WinDETA 5.65.*, te su analizirane u programu *OriginPro 2020*. Eksperimentalno dobiveni spektri kompleksne impedancije dodatno su analizirani modeliranjem odgovarajućim EEC korištenjem CNLS pomoću programa softvera *WinFIT*.

EEC modeliranjem dobivene su vrijednosti otpora, R , pri određenoj temperaturi te su pripadajuće vrijednosti σ_{DC} izračunate prema jednadžbi:

$$\sigma_{DC} = \frac{d}{R \cdot P} \quad (56)$$

gdje je d debljina uzorka, a P površina elektrode. Izračunate vrijednosti σ_{DC} uspoređene su s onima određenima iz DC *plateau*-a frekvencijske ovisnosti realne komponente električne provodnosti, σ' , pri određenoj temperaturi. Spektri frekvencijske ovisnosti σ' i ε' analizirani su *model-free* postupcima skaliranja.

3.2.5. Katalitička svojstva

3.2.5.1. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena

Odabrana stakla i staklo-keramike ispitani su kao katalizatori (KAT) u reakcijama epoksidacije ciklooktena kao supstrata, uz korištenje otopine *tert*-butilhidroperoksida (TBHP) u dekanu kao oksidansa ($n_{KAT} = 1,8$ mmol). Za ispitivanje katalitičkih svojstava odabrani su uzorci stakala i staklo-keramika iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb**, **35Na10Al-PNb** i **Na/Nb-V-10P**, označeni kao serija **K** (tablica 10).

Tablica 10. Popis uzoraka iz serije **K**

Uzorak
35Na-10V-35P-20Nb
35Na-25V-20P-20Nb
35Na-45P-20Nb
35Na-10Al-35P-20Nb
70V-10P-20Nb
20Na-70V-10P
35Na-55V-10P

Tri uzorka koja su pokazala najbolja katalitička svojstva, **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P**, dodatno su ispitana u reakcijskim uvjetima uz korištenje (i) TBHP u dekanu kao oksidansa ($n_{KAT} = 0,9$ mmol) i (ii) TBHP u vodi kao oksidansa ($n_{KAT} = 0,9$ mmol).

U svakom od protokola, omjer $n(\text{ciklookten}) : n(\text{oksidans})$ iznosio je 1 : 2. Katalitičke reakcije su praćene metodom GC na kromatografu Agilent 6890A opremljenom FID detektorom i DB5-MS kapilarnom kolonom (30 mm $\times$ 0,32 mm $\times$ 0,25 mm). GC parametri su kvantificirani korištenjem autentičnih uzoraka reaktanata i produkata. Pretvorba *cis*-ciklooktena i nastajanje pripadajućeg epoksida izračunati su iz kalibracijskih krivulja ($r^2 = 0,999$) u odnosu na acetofenon kao unutarnji standard.

Smjesa ciklooktena (2,76 mL, 20 mmol), acetofenona kao unutarnjeg standarda i KAT (1,8 mmol ili 0,9 mmol) miješana je i zagrijana na 80 °C prije dodavanja TBHP u vodi (70 % w/w, 40 mmol) ili u dekanu (5,5 mol dm⁻³, 40 mmol). Reakcija je praćena 6 h uz uzorkovanje i analizu alikvota organske faze (0,1 mL) u danim trenucima u vremenu. Svaki uzorak pomiješan je s 1 mL Et₂O i analiziran pomoću GC.

3.2.5.2. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama dekarboksilacije viših masnih kiselina

3.2.5.2.1. Ispitivanje katalitičkih svojstava odabranih stakala i staklo-keramika u termičkoj razgradnji masnih kiselina metodom TGA

Ispitivanja katalitičke aktivnosti odabranih stakala i staklo-keramika u termičkoj razgradnji viših masnih kiselina TG/DSC analizom provedena su na instrumentu Mettler-Toledo TGA-DSC 3+. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600 °C brzinom zagrijavanja uzoraka od 10 °C/min uz protok plina od 50 mL min⁻¹. Za vizualizaciju mjerenja i evaluaciju podataka korišten je program *Mettler-Toledo STARe Software 16.20*, dok su rezultati prikazani pomoću programa *OriginPro 2020*.

U svrhu optimizacije mjerenja, u prvom su koraku na stearinskoj kiselini kao modelnom sustavu ispitani različiti uvjeti, uključujući utjecaj vrste materijala posudice (platina, aluminij, alumina) i plina (dušik, kisik). U svrhu ispitivanja katalitičke aktivnosti odabranih stakala i staklo-keramika u termičkoj razgradnji masnih kiselina termogravimetrijskom analizom, katalizator (KAT) i masna kiselina (MK) u ulozi supstrata, pomiješani su u omjeru 1 : 1 (20 mg KAT + 20 mg MK) te je TG analiza provedena u platinskim posudicama volumena 70 μ L u atmosferi dušika. Kao modelni sustav MK odabrana je stearinska kiselina, a dodatno su testirane oleinska i palmitinska kiselina. Kao KAT odabrana su stakla i staklo-keramike iz serije **K** (tablica 10), čija je katalitička aktivnost ispitivana i u reakcijama epoksidacije.

3.2.5.2.2. Ispitivanje utjecaja dodatka katalizatora na termičku razgradnju stearinske kiseline spregnutim sustavom TGA-IR

Ispitivanje utjecaja dodatka katalizatora na termičku razgradnju stearinske kiseline provedeno je spregnutim TGA-IR sustavom sastavljenim od Mettler-Toledo TGA-DSC 3+ instrumenta vezanog s Nicolet iS50 FTIR spektrometrom (Dodatak, slika D2).

Mjerenju su podvrgnuti uzorci čiste stearinske kiseline (~14 mg) kao modelnog sustava i stearinske kiseline pomiješane s uzorkom **70V-10P-20Nb** u omjeru 1 : 1 (~4 mg stearinske kiseline + ~4 mg **70V-10P-20Nb**). Mjerenja su provedena u hermetički zatvorenim aluminijskim posudicama volumena 70 μL s dvije rupice na poklopcu uz protok dušika od 50 mL min^{-1} u dva temperaturna koraka: 1. zagrijavanje od 25 °C do 250 °C brzinom od 10 °C/min i 2. izotermalno pri 250 °C u trajanju od 22,5 min. IR spektri plinovitih produkata prikupljeni su u rasponu valnih brojeva od 4000–400 cm^{-1} te su obrađeni pomoću *OMNIC™ Specta Software*, a rezultati su prikazani u programu *OriginPro 2020*.

3.2.5.2.3. Ispitivanje termičke razgradnje stearinske kiseline spregnutim sustavom STA-QMS

Termička razgradnja stearinske kiseline ispitana je spregnutim sustavom STA-QMS, sastavljenim od Netzsch STA 449 F5 Jupiter instrumenta vezanog s QMS 403 Aëolos Quadro spektrometrom.

Mjerenje je provedeno na ~10 mg stearinske kiseline u alumina posudici volumena 85 μL s jednom rupicom na poklopcu uz protok argona od 240 mL min^{-1} u dva temperaturna koraka: 1. zagrijavanje od 35 °C do 230 °C brzinom od 10 °C/min i 2. izotermalno pri 230 °C u trajanju od 1 h 45 min.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

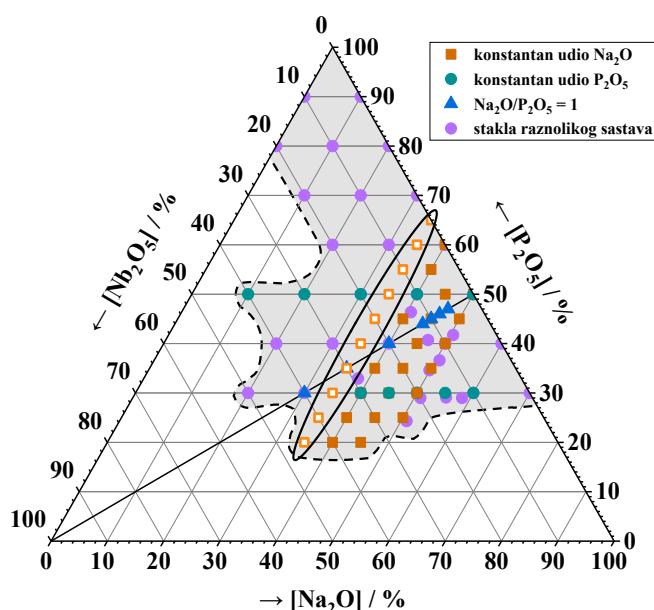
U ovom poglavlju predstavljene su rezultati istraživanja stakala i staklo-keramika iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$. U prvom potpoglavlju opisana je njihova priprava, dok su sljedeća potpoglavlja podijeljena prema pojedinim serijama stakala i staklo-keramika, u kojima je predstavljena detaljna analiza njihovih općih fizikalnih svojstava, strukturnih značajki te električnih i dielektričnih svojstava. Redom su obrađene kvaterne serije stakala i staklo-keramika **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb**, dok su ternarna serija **35Na-PNb** te kvaterne serije **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** prikazane u istom potpoglavlju. Nakon toga, rezultati električne karakterizacije svih pet serija međusobno su uspoređeni kako bi se stekao cjeloviti uvid u proučavani sustav $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Posljednja dva potpoglavlja posvećena su katalitičkim ispitivanjima odabranih stakala i staklo-keramika iz serije **K** u reakcijama epoksidacije ciklooktena i dekarboksilacije viših masnih kiselina.

4.1. Priprava stakala i staklo-keramika

Klasičnom tehnikom naglog hlađenja taline uspješno su pripravljena stakla u širokom kompozicijskom području iz pet različitih serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb**, **35Na10Al-PNb** iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (tablice 4-9). Određen je GFR te je utvrđeno da se Nb_2O_5 može ugraditi u širokom rasponu množinskih udjela, do 35 % u seriji **35Na10V-PNb**, 25 % u seriji **35Na25V-PNb**, 45 % u seriji **35Na-PNb**, 35 % u seriji **35Na10Zn-PNb** i 30 % u seriji **35Na10Al-PNb**. Međutim, iznad granice GFR dolazi do djelomične spontane kristalizacije uslijed hlađenja iz taline, što rezultira staklo-keramikom, kompozitnim materijalom koji se sastoji od kristalne i amorfne faze.

S obzirom na opsežna istraživanja sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$, zanimljivo je proučiti GFR serije **35Na-PNb** u širem kontekstu i usporediti ga s literaturno dostupnim podacima.^{29,32,65–75} Kao što je prikazano na ternarnom dijagramu na slici 28, GFR sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ prilično je širok te se serija **35Na-PNb** ističe mogućnošću ugradnje visokog udjela Nb_2O_5 . Budući da su brojna istraživanja pokazala da je za uspješnu sintezu fosfatnih stakala s visokim udjelom Nb_2O_5 potrebno prisustvo jake baze poput NaOH ili KOH,^{232,233} širok raspon ugradnje Nb_2O_5 u seriji **35Na-PNb** dijelom se može pripisati visokom udjelu Na_2O ($\chi = 35\%$).

Prouči li se ternarni dijagram pobliže može se uočiti da su stakla s visokim udjelom Nb_2O_5 uspješno dobivena čak uz samo 10 % Na_2O . Zamijećeno upućuje na to da, osim prisustva jake baze, ključnu ulogu u postizanju visokog udjela Nb_2O_5 u fosfatnim staklima ima količina klasičnog staklotvorca, P_2O_5 . Stoga je za ugradnju većih količina Nb_2O_5 potrebno pronaći odgovarajući omjer Na_2O i P_2O_5 .



Slika 28. Ternarni dijagram sustava Na_2O - P_2O_5 - Nb_2O_5 . Područje nastajanja stakla označeno je sivom bojom, a stakla iz serije **35Na-PNb** su zaokružena.

S druge strane, kada se sustavu Na_2O - P_2O_5 - Nb_2O_5 , u kojem je množinski udio Na_2O držan konstantnim (kao u seriji **35Na-PNb**), doda još jedna komponenta, odnosno drugi manjinski staklotvorac poput $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (kao u serijama **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na10Zn-PNb**, **35Na10Al-PNb**), udio P_2O_5 se posljedično smanjuje, a s njime i količina niobija koju je moguće ugraditi u staklenu mrežu. To dodatno potvrđuje da je veća količina klasičnog staklotvorca P_2O_5 nužna za postizanje visokih udjela Nb_2O_5 .

Osim toga, na mogućnost nastanka stakla mogu utjecati kemijska svojstva poput kiselosti/bazičnosti pojedinih konstituenata u talini i njihovih međusobnih interakcija. Na primjer, istraživanja borofosfatnog sustava s visokim udjelom ZnO pokazala su da nije moguće pripremiti stakla s množinskim udjelom Nb_2O_5 većim od 7 %, što je pripisano prisutnosti slabe baze $\text{Zn}(\text{OH})_2$, koja ne može tvoriti metalne niobate.²³² Stoga ne iznenađuje što serija **35Na10Zn-PNb**, koja sadrži 10 % ZnO , pokazuje užu GFR u usporedbi sa serijom **35Na-PNb**. Do suženja GFR dolazi i dodatkom $\chi(\text{V}_2\text{O}_5) = 10/25$ % u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb** odnosno dodatkom $\chi(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10$ % u seriji **35Na10Al-PNb**.

U svrhu ispitivanja katalitičkih svojstava, dodatno je pripravljena serija **K** koju čine odabrani uzorci iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb** i **35Na10Al-PNb**, te uzorci iz serije **Na/Nb-V-10P** temeljene na vanadatno-fosfatnim (V_2O_5 - P_2O_5) staklima i staklo-keramikama s visokim množinskim udjelom V_2O_5 ($\chi \geq 55$ %). U posljednjoj seriji, uzorak **70V-10P-20Nb** uspješno je priređen u obliku stakla, dok su uzorci **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** staklo-keramike dobivene djelomičnom kristalizacijom uslijed hlađenja taline.

4.2. Serija 35Na10V-PNb

U ovom poglavlju istražen je utjecaj dodatka dvaju TMO, V_2O_5 i Nb_2O_5 , na strukturna, termička, električna i dielektrična svojstva uzoraka iz serije **35Na10V-PNb**. Kako bi se ispitao MGFE, množinski udio Na_2O držan je konstantno visokim ($\chi = 35$ %), dok je množinski udio V_2O_5 držan konstantno niskim ($\chi = 10$ %), pri čemu je P_2O_5 postupno zamjenjivan s Nb_2O_5 .

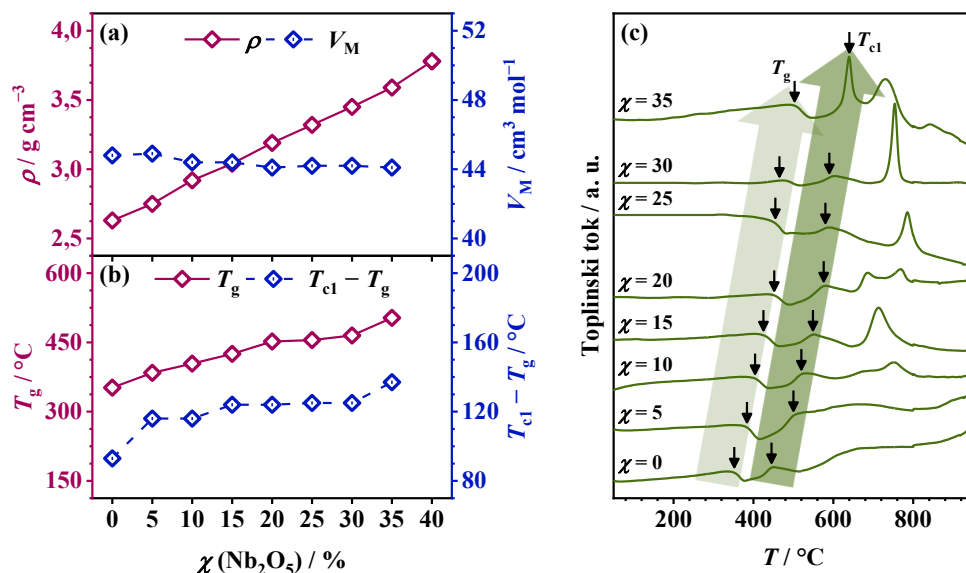
U narednim potpoglavljima bit će prikazano da uvođenje ovih TMO već pri malim udjelima značajno poboljšava termička i električna svojstva natrijevih fosfatnih stakala. Detaljna strukturna karakterizacija pokazuje da V_2O_5 u malim udjelima ($\chi = 10$ %) ima dvostruku ulogu u strukturi stakla, djelujući kao modifikator (jedinice VO_6) te kao staklotvorac (jedinice VO_4), a zbog relativno niskog udjela ne doprinosi aktivno ukupnoj električnoj provodnosti te je mehanizam električne vodljivosti u ovoj seriji isključivo ionski. Povoljan utjecaj dodatka Nb_2O_5 na transport iona Na^+ u miješanoj Nb-P mreži očituje se najvišim vrijednostima istosmjerne električne provodnosti, potvrđujući učinkovitost MGFE u poboljšanju ionske vodljivosti.^{234,235}

4.2.1. Opća fizikalna svojstva – gustoća, molarni volumen i termička svojstva

Ovisnost gustoće, ρ , i molarnog volumena, V_M , o množinskom udjelu Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** prikazana je na slici 29(a), a njihove vrijednosti dane su u tablici 11. Izmjerene vrijednosti bliske su onima prethodno dokumentiranim za stakla sličnih sastava iz sustava Na_2O - P_2O_5 - Nb_2O_5 ^{29,32,65,67,69,73–75} i Na_2O - P_2O_5 - V_2O_5 .^{236,237}

Postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 , ρ u seriji **35Na10V-PNb** raste linearno u rasponu vrijednosti od 2,63–3,78 g cm⁻³, dok V_M pokazuje blagi padajući trend s dodatkom do 20 % Nb_2O_5 , postižući ustaljenu vrijednost za stakla s $\chi(Nb_2O_5) \geq 20$ %. Porast ρ izravno je povezan s rastućom prosječnom molarnom masom stakala zbog veće molarne mase Nb_2O_5 (265.81 g mol⁻¹) u usporedbi s P_2O_5 (141.943 g mol⁻¹).

S druge strane, promjene u V_M pod snažnim su utjecajem strukturnih značajki stakala, te padajuće vrijednosti upućuju da dodatak Nb_2O_5 uzrokuje kompaktnije pakiranje, što je rezultat umrežavanja fosfatnih (PO_4) i niobatnih jedinica (NbO_6) putem miješanih veza $P-O-Nb$.^{32,73,75}



Slika 29. Ovisnost (a) gustoće, ρ , i molarnog volumena, V_M , te (b) staklišta, T_g , i parametra termičke stabilnosti, $T_{cl} - T_g$, o množinskom udjelu Nb_2O_5 , i (c) DSC krivulje za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**. Linije koje povezuju točke na slikama (a,b) su vodilja za oko.

Tablica 11. Vrijednosti omjera O/P, gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M , staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{cl} , za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**

Uzorak	O/P	ρ / g cm ⁻³	V_M / cm ³ mol ⁻¹	T_g / °C	T_{cl} / °C
35Na-10V-55P	3,27	2,63	44,8	352	445
35Na-10V-50P-5Nb	3,60	2,75	44,9	384	500
35Na-10V-45P-10Nb	4,00	2,92	44,4	404	520
35Na-10V-40P-15Nb	4,50	3,04	44,4	425	549
35Na-10V-35P-20Nb	5,14	3,19	44,1	452	576
35Na-10V-30P-25Nb	6,00	3,32	44,2	455	580
35Na-10V-25P-30Nb	7,20	3,45	44,2	465	590
35Na-10V-20P-35Nb	9,00	3,59	44,1	503	640
35Na-10V-15P-40Nb	-	3,78	-	-	-

Rezultati termičke karakterizacije uzoraka iz serije **35Na10V-PNb** prikazani su na slici 29(b,c). DSC krivulje svih stakala pokazuju endotermni signal koji pripada staklastom prijelazu, te jedan ili više egzotermnih signala koji odgovaraju procesu kristalizacije. Analizom DSC krivulja za sva su stakla određene vrijednosti staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{cl} . Još jedan parametar koji se može odrediti iz rezultata DSC analize je razlika $T_{cl} - T_g$, koja predstavlja termičku stabilnost stakla, a veće vrijednosti ovog parametra ukazuju na bolju stabilnost stakla, odnosno manju sklonost kristalizaciji.²³⁸

Vrijednosti T_g i T_{c1} za sva stakla iz serije **35Na10V-PNb** navedene su u tablici 11, dok slika 29(b) prikazuje ovisnost T_g i parametra $T_{c1} - T_g$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 . Utvrđene vrijednosti termičkih parametara u skladu su s onima navedenima u literaturi za stakla sličnih sastava iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^{29,32,67,69,73-75} i $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$.^{94,95} Treba istaknuti da dodatak 10 % V_2O_5 povećava T_g polaznog stakala **35Na-10V-55P** za ~ 100 °C u odnosu na binarno staklo **35Na-65P**,²⁰ što je rezultat ugradnje jedinica VO_6 .^{94,95}

Dodatak Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** rezultira rastućim trendom T_g , a porast je linearan do 20 % Nb_2O_5 , gdje postiže ustaljenu vrijednost i nastavlja rasti iznad 25 % Nb_2O_5 . Na uočeni trend utječu isti čimbenici kao i na ρ i V_M , pa tako povećanje stupnja umreženosti dodatkom Nb_2O_5 , pri čemu nastaje kompaktna miješana Nb-P mreža, doprinosi povećanju T_g . Uz to, faktor koji snažno utječe na porast T_g je zamjena slabijih veza P–O (599 kJ mol⁻¹)²³⁹ snažnijim vezama Nb–O (772 kJ mol⁻¹).²³⁹

Dok je povećanje T_g u području sastava do 25 % Nb_2O_5 dominantno pod utjecajem nastanka miješane Nb-P mreže, pri čemu staklo **35Na-10V-35P-20Nb** s 20 % Nb_2O_5 postiže lokalni maksimum, što upućuje na optimalnu povezanost jedinica NbO_6 i PO_4 preko miješanih veza P–O–Nb, daljnji porast T_g iznad 25 % Nb_2O_5 proizlazi iz nastanka dominantno niobatne mreže te veće jakosti veza Nb–O. Slično promjenama uočenim kod T_g , termička stabilnost raste uslijed početnog dodatka do 15 % Nb_2O_5 , dostižući ustaljenu vrijednost za stakla s $15\% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 30\%$, što upućuje na to da dodatak više od 15 % Nb_2O_5 ima ključnu ulogu u poboljšanju termičke stabilnosti.

4.2.2. Strukturna svojstva

U ovom poglavlju opisana su strukturna svojstva uzoraka iz serije **35Na10V-PNb**. PXRD metodom potvrđen je amorfni karakter stakala, dok je djelomično kristalizirani uzorak, tzv. staklo-keramika, analiziran kvalitativno i kvantitativno. Morfologija i elementarni sastav staklo-keramike ispitani su SEM-EDS metodom. Strukturne promjene izazvane postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 analizirane su Ramanovom i IR spektroskopijom, čime su identificirani strukturni motivi koji prevladavaju u staklenoj mreži, način ugradnje vanadijevih i niobijevih poliedara te stupanj polimerizacije fosfatne mreže.

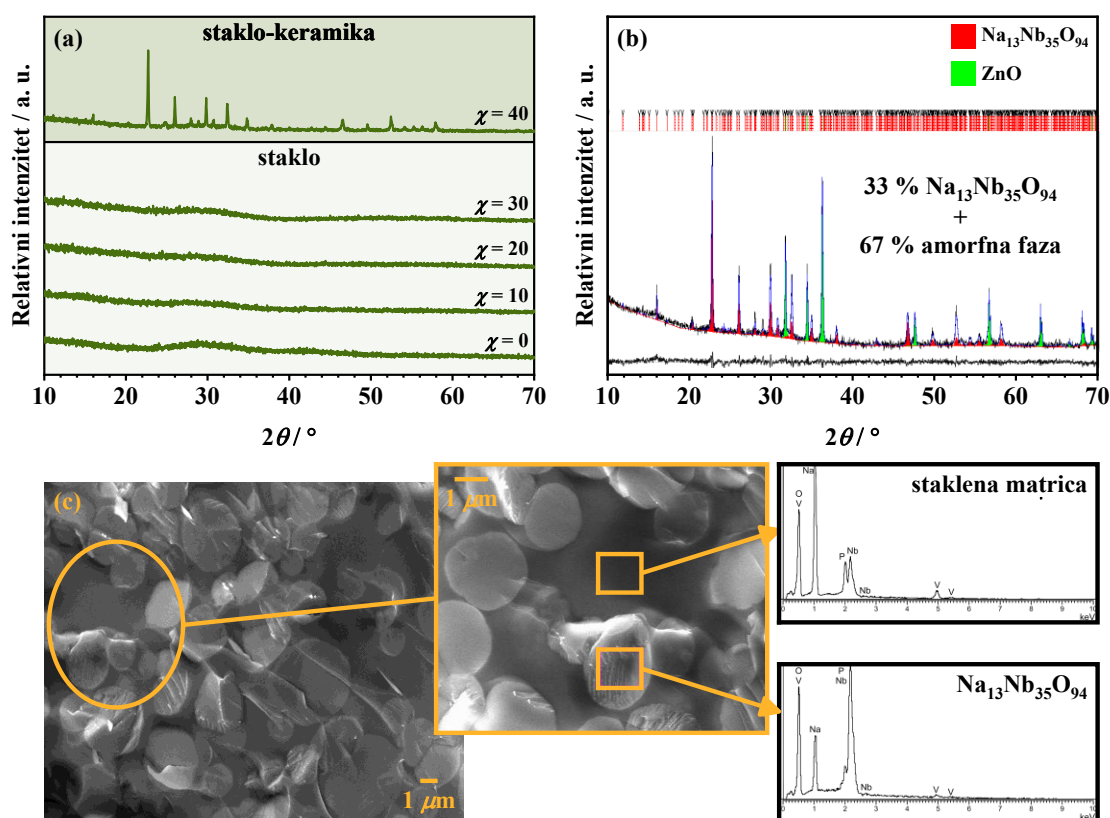
4.2.2.1. PXRD i SEM-EDS

PXRD analizom uzoraka iz serije **35Na10V-PNb** potvrđen je amorfni karakter priređenih stakala, što se očituje izostankom difrakcijskih linija te prisutnošću karakterističnog amornog *halo* u rasponu 2θ od 20° do 40° (slika 30(a)). Tako je potvrđena uspješna priprava stakala u širokom rasponu sastava ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}35\%$) te je određen GFR. Međutim, iznad granice GFR dolazi do djelomične kristalizacije iz taline, što rezultira staklo-keramikom.

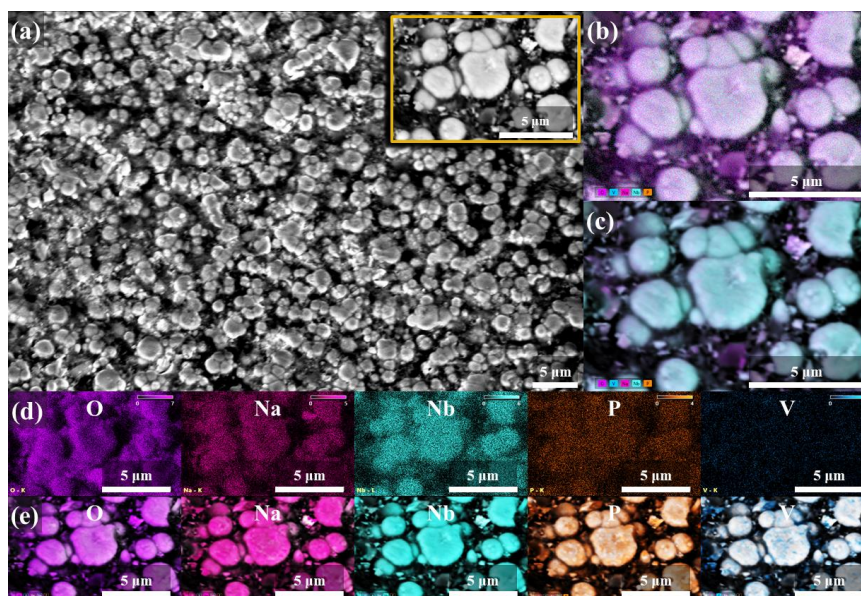
Pretragom baze podataka ICSD²²⁴ provedena je kvalitativna analiza staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb**, te je utvrđeno da sadrži kristalnu fazu $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ (24882-ICSD)²⁴⁰ (slika 30(b)). Rietveldovom metodom utočnjavanja dodatno je provedena kvantitativna analiza, čime je utvrđeno da staklo-keramika **35Na-10V-15P-40Nb** sadrži 67 % masenog udjela amorfne faze i 33 % masenog udjela kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$.

Detaljan uvid u mikrostrukturu priređene staklo-keramike dobiven je SEM-EDS metodom. Kao što se može uočiti na slici 30(c), SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb** pokazuju područja s različitim mikrostrukturnim karakteristikama, zrna sferičnog oblika koja odgovaraju kristalnoj fazi i homogeni dijelovi površine koji odgovaraju preostaloj amorfnoj staklenoj matrici. Iz SEM mikrografija utvrđeno je da su kristalna zrna ravnomjerno raspodijeljena u amorfnoj staklenoj matrici te da im promjer iznosi od ~ 500 nm do $4\text{ }\mu\text{m}$, a EDS analizom potvrđeno je da elementni sastav kristalnih zrna ($\chi(\text{Na}) = 10,4\%$, $\chi(\text{Nb}) = 25,3\%$, $\chi(\text{O}) = 56,1\%$) odgovara kristalnoj fazi $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$, dok sastav amornog područja odgovara preostaloj staklenoj matrici.

EDS elementne mape prikazane na slikama 31(b,c) prikazuju raspodjelu elemenata u uzorku, dok slike 31(d,e) pružaju uvid u zasebne doprinose pojedinih elemenata. U elementnim mapama ističu se područja bogata elementima Na, Nb i O, koncentriranima u sferičnim kristalnim zrnima, što upućuje na prisutnost kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$. S druge strane, elementi V i P su ravnomjerno raspoređeni po cijelom uzorku, a na površini kristalnih zrna prisutni su tek u tragovima.



Slika 30. (a) Difraktogrami uzoraka iz serije **35Na10V-PNb**, (b) Rietveldovo utočnjavanje difraktograma staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb** pomiješane sa ZnO kao unutarnjim standardom za kvantifikaciju amorfne faze. Eksperimentalni podaci su prikazani crnom linijom, izračunati difraktogram plavom bojom, razlika crnom bojom, a položaji difrakcijskih linija kristalnih faza $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ i ZnO označeni su crvenom i zelenom bojom. (c) SEM mikrografije i EDS spektri odabranih područja staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb**.



Slika 31. (a) SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb**, (b) kvalitativna i (c) kvantitativna EDS elementna mapa te (d) kvalitativne i (e) kvantitativne elementne mape za atome O, Na, Nb, P i V.

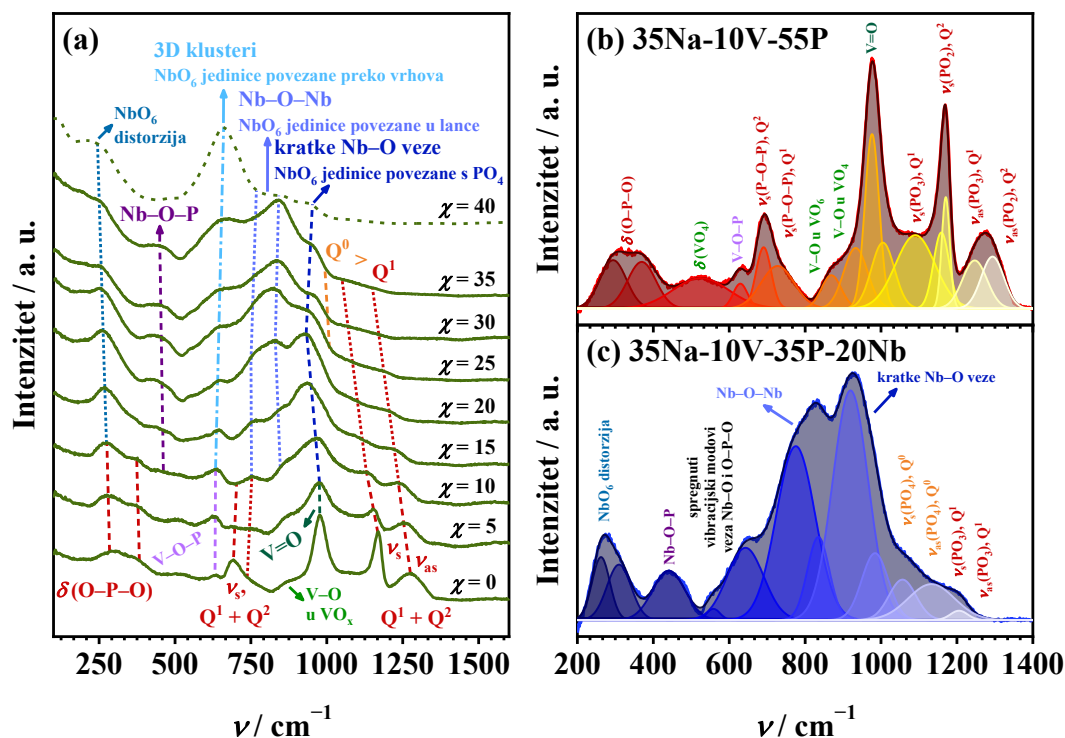
4.2.2.2. Vibracijska spektroskopija

Uvid u strukturne promjene uzrokovane postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** dobiven je s pomoću dviju komplementarnih tehnika vibracijske spektroskopije, Ramanove i infracrvene spektroskopije. Detaljnom analizom prikupljenih spektara dobivene su informacije o dominantnim strukturnim motivima unutar miješane staklene mreže te o načinu njihove međusobne povezanosti.

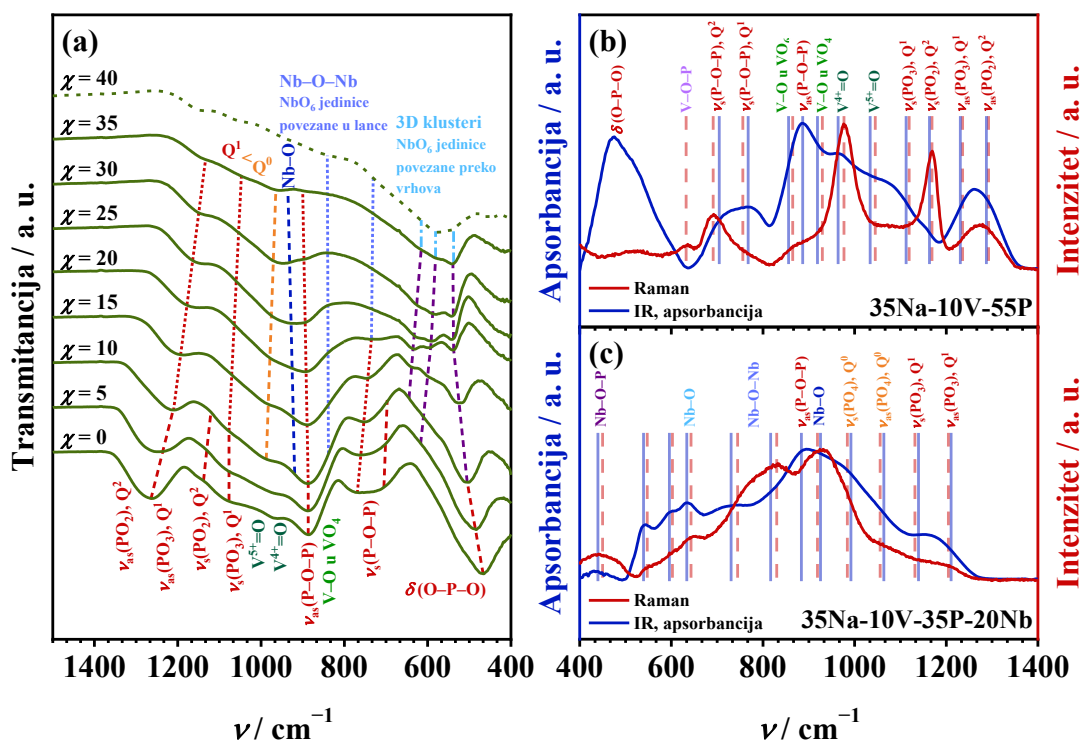
Ramanovi spektri uzoraka iz serije **35Na10V-PNb** prikazani su na slici 32, dok su IR spektri prikazani na slici 33, a karakteristične vrpce identificirane u Ramanovim i IR spektrima ispitivanih stakala i staklo-keramika navedene su u tablici 12. U vibracijskim spektrima uzoraka iz serije **35Na10V-PNb** uočava se evolucija spektara s porastom udjela Nb_2O_5 , koja je povezana s transformacijom staklene mreže iz dominantno fosfatne (*područje I*), preko miješane Nb-P mreže (*područje II*), do dominantno niobatne (*područje III*).

Dodatak drugog manjinskog oksida, V_2O_5 , također značajno modificira strukturu stakala iz serija **35Na10V-PNb**, što se jasno odražava u njihovim vibracijskim spektrima. Dekompozicija Ramanovog spektra polaznog stakla **35Na-10V-55P** (slika 32(b)), ukazuje na dominantno fosfatnu strukturu koja se sastoji od dugih metafosfatnih lanaca (Q^2), i pirofosfatnih (Q^1) jedinica, pri čemu jedinice Q^2 prevladavaju, što je u skladu s omjerom O/P od 3,27. Prisutnost 10 % V_2O_5 očituje se najintenzivnijom vrpcom u spektru, s maksimumom pri $\sim 975\text{ cm}^{-1}$, koji odgovara vibraciji simetričnog istezanja dvostruke veze $V=O$. Rame pri $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ upućuje da se vanadij pretežito nalazi u tetraedarskoj koordinaciji, dok vrpca pri $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ potvrđuje ugradnju vanadatnih jedinica u fosfatnu mrežu putem veza $V-O-P$. Također, vrpca slabog intenziteta pri $\sim 865\text{ cm}^{-1}$ upućuje na to da je manji udio jedinica VO_x prisutan u obliku oktaedarskih jedinica.

S rastućim udjelom Nb_2O_5 , intenzitet vrpce koje opisuju vibracije fosfatnih jedinica opada, te se one pomiču prema nižim valnim brojevima, što ukazuje na postupnu depolimerizaciju metafosfatne mreže, praćenu skraćivanjem Q^2 lanaca te povećanjem broja pirofosfatnih (Q^1) i ortofosfatnih (Q^0) jedinica. Nadalje, uvođenjem Nb_2O_5 , u području od $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ pojavljuju se nove vrpce koje odgovaraju različitim vibracijskim modovima veza Nb–O u jedinicama NbO_6 . Pritom treba napomenuti da s rastućim udjelom Nb_2O_5 u Ramanovim spektrima dominiraju vrpce povezane s vibracijama jedinica NbO_6 , dok se intenzitet vrpce koje opisuju fosfatni dio staklene mreže smanjuje zbog veće polarizabilnosti niobatnih jedinica u odnosu na fosfatne.



Slika 32. (a) Ramanovi spektri uzoraka iz serije 35Na10V-PNb i dekompozicija Ramanovih spektara stakala (b) 35Na-10V-55P i (c) 35Na-10V-35P-20Nb.



Slika 33. (a) IR spektri uzoraka iz serije 35Na10V-PNb i usporedba Ramanovih i IR spektara stakala (b) 35Na-10V-55P i (c) 35Na-10V-35P-20Nb.

Tablica 12. Karakteristične vrpce prisutne u Ramanovim i IR spektrima uzoraka iz serije **35Na10V-PNb**

ν / cm^{-1}				Asignacija vrpce
Raman	Ref.	IR	Ref.	
240–280	32,67,73,75, 241	-	-	deformacija oktaedarskih jedinica NbO_6
270–285, 365–380	32,67,73,75, 241	400–600	242,243	$\delta(\text{O}=\text{P}-\text{O})$ i $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$
450	32,67,73,75, 241,244,245	420–530	246,247	veza $\text{P}-\text{O}-\text{Nb}$
555, 605	32,67,73,75, 241,244,245	530–665	246,247	spregnuti vibracijski modovi veza $\text{Nb}-\text{O}$ i $\text{O}-\text{P}-\text{O}$
630	91,248	630	83	veza $\text{P}-\text{O}-\text{V}$
630–660	32,67,73,75, 241,244,245	640	244	$\nu(\text{Nb}-\text{O})$ u oktaedarskim jedinicama NbO_6 povezanim preko vrhova
695	32,67,73,75, 241	695–710	75,242,243, 249	$\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, Q^2
755	32,67,73,75, 241	755–770	75,242,243, 249	$\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, Q^1
740–770	32,67,73,75, 241,244,245	740	244	$\nu(\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb})$ u oktaedarskim jedinicama NbO_6 povezanim preko vrhova
830–860	32,67,73,75, 241,244,245	820	244,250	$\nu(\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb})$ u oktaedarskim jedinicama NbO_6 povezanim u lance
925–975	32,67,73,75, 241,244,245	920	244,250	$\nu(\text{Nb}-\text{O})$ u deformiranim oktaedarskim jedinicama NbO_6
-	-	880–920	75,243,245, 251,252	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
865	253	-	-	$\nu(\text{V}-\text{O})$ u jedinicama VO_6
930	91,253	930	83,254–256	$\nu(\text{V}-\text{O})$ u jedinicama VO_4
975	93	950–990	83,254–257	$\nu(\text{V}=\text{O})$
-	-	948–954	83,254–257	$\nu(\text{V}^{4+}=\text{O})$
-	-	1016–1029	83,254–257	$\nu(\text{V}^{5+}=\text{O})$
985	32,67,73,75, 241	975–995	75,242	$\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$, Q^0
1055	32,67,73,75, 241	1045–1075	75,242,245, 252	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4^{3-})$, Q^0
1100–1120	32,67,73,75, 241	1100–1145	75,251,252	$\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$, Q^1
1135–1170	32,67,73,75, 241	1135–1155	75,252	$\nu_s(\text{PO}_2^-)$, Q^2
1210–1235	32,67,73,75, 241	1215–1245	75,245,251, 252	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{2-})$, Q^1
1275–1285	32,67,73,75, 241	1275–1295	75,243,252	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$, Q^2

Vibracije veza Nb–O pritom se mogu podijeliti u tri karakteristične domene prema strukturnim motivima u kojima sudjeluju jedinice NbO₆: (i) kratke veze Nb–O u izoliranim jedinicama NbO₆ povezanim sa susjednim fosfatnim jedinicama preko veza P–O–Nb (900–1050 cm⁻¹), (ii) veze Nb–O–Nb u oktaedrima NbO₆ međusobno povezanim u lance (800–900 cm⁻¹), te (iii) dulje veze Nb–O u manje deformiranim oktaedrima NbO₆, međusobno povezanim preko vrhova, tvoreći 3D mrežu (525–800 cm⁻¹). Koji će od navedenih strukturnih motiva prevladavati, ovisi o sadržaju Nb₂O₅.

Vrpca rastućeg intenziteta pri ~950 cm⁻¹ upućuje na to da se niobij u početku ugrađuje u staklenu mrežu u obliku izoliranih jedinica NbO₆ koje ostvaruju miješane veze P–O–Nb s okolnim fosfatnim jedinicama. Kako udio Nb₂O₅ raste, u staklima s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 10\%$ nastaje miješana Nb–P mreža, što se očituje rastućim intenzitetom vrpce pri ~450 cm⁻¹ koja odgovara vibraciji veze P–O–Nb. Treba napomenuti da, iako se vrpca pri ~950 cm⁻¹ preklapa s vrpcom dvostruke veze V=O, njezin intenzitet kontinuirano raste s povećanjem udjela Nb₂O₅, ukazujući na dominantan doprinos niobatnih jedinica. Ova vrpca postiže maksimalan intenzitet u Ramanovom spektru stakla **35Na-10V-35P-20Nb** (slika 32(c)), što odgovara optimalnom sastavu u kojem su jedinice NbO₆ i PO₄ maksimalno povezane, tvoreći miješanu Nb–P mrežu.

Uz indikacije miješane Nb–P mreže, pojavljuju se i nove vrpce koje odgovaraju međusobno povezanim jedinicama NbO₆. S daljnjim povećanjem udjela Nb₂O₅, staklenom mrežom sve više dominiraju jedinice NbO₆ povezane u lance putem veza Nb–O–Nb, što se očituje u rastućem intenzitetu vrpce pri ~850 cm⁻¹, koja postaje najistaknutija značajka u spektrima stakala s više od 20 % Nb₂O₅. Također, intenzitet vrpce pri ~650 cm⁻¹, koja odgovara 3D mreži međusobno povezanih jedinica NbO₆, postojano raste s povećanjem udjela Nb₂O₅, te postaje dominantna u staklima bogatima niobijem zbog izražene sklonosti niobatnih jedinica klasteriranju.

Spektrom staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb** također dominira vrpca pri ~650 cm⁻¹, što je u skladu s kristalnom strukturom faze Na₁₃Nb₃₅O₉₄, koja se sastoji od 3D mreže NbO₆ oktaedara međusobno povezanih preko vrhova i stranica.

Na temelju prevladavajućih strukturnih motiva, uzorci iz serije **35Na10V-PNb** mogu se podijeliti u tri skupine prema sastavu: (i) dominantno fosfatna mreža ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 5\%$, područje I), (ii) miješana Nb–P mreža ($10\% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 20\%$, područje II) i (iii) dominantno niobatna mreža ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 25\%$, područje III).

Na kraju, vrijedi usporediti rezultate dobivene Ramanovom i IR spektroskopijom. Kao što se može uočiti kod polaznog stakla **35Na-10V-55P** (slika 33(b)), Ramanovim spektrom dominiraju uske vrpce koje odgovaraju vibracijama simetričnog istezanja fosfatnih vrsta, za razliku od IR spektra kojeg karakterizira veći broj širokih vrpce, pri čemu najintenzivnije vrpce pripadaju vibracijama deformacije PO_4 tetraedara i asimetričnog istezanja BO. Uz to, najintenzivnija vrpca u Ramanovu spektru ovog stakla, koja odgovara vibraciji simetričnog istezanja dvostruke veze $\text{V}=\text{O}$, upućuje na to da Ramanova spektroskopija omogućuje detaljniji uvid u vrste TM prisutne u strukturi stakla.

Međutim, kao što je ranije spomenuto, budući da su jedinice TM znatno polarizabilnije od fosfatnih, povećanjem njihovog udjela, u Ramanovim spektrima dolazi do smanjenja intenziteta vrpce koje opisuju fosfatni dio mreže. Kao što je uočeno u slučaju stakla **35Na-10V-35P-20Nb** (slika 33(c)), pri visokom udjelu TMO, informacije o fosfatnim jedinicama gotovo potpuno izostaju. S druge strane, informacije o fosfatnom dijelu staklene mreže ostaju očuvane u IR spektrima, ističući važnost primjene komplementarnih metoda Ramanove i IR spektroskopije u strukturnoj analizi fosfatnih stakala koja sadrže TMO.

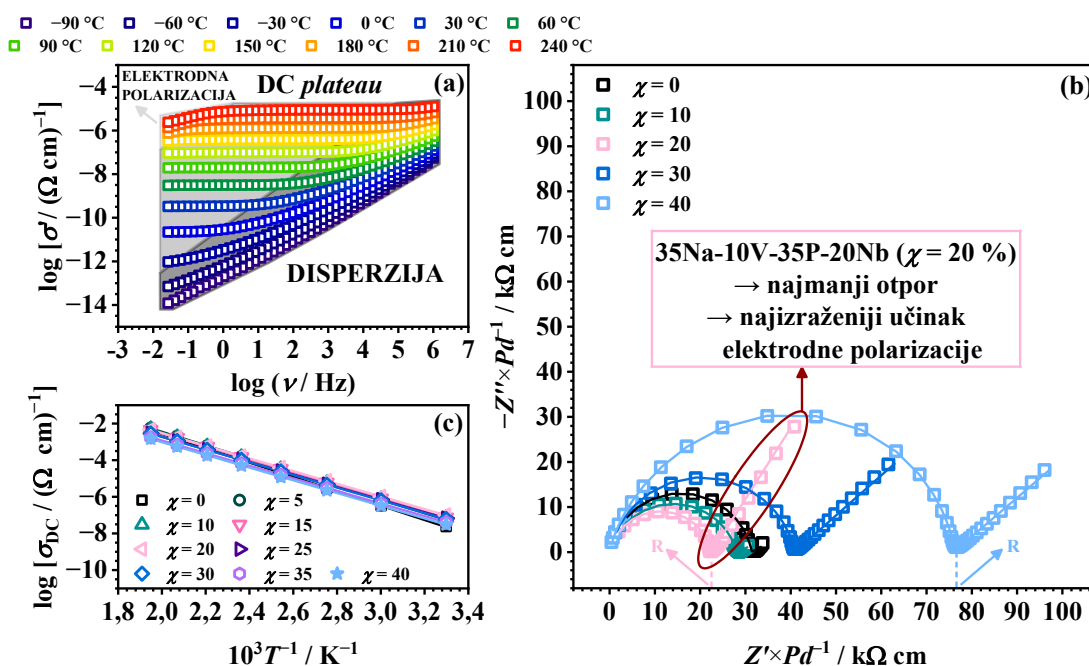
4.2.3. Električna svojstva

U ovom poglavlju prikazani su rezultati električnih mjerenja uzoraka iz serije **35Na10V-PNb**. Provedena je detaljna analiza ovisnosti realnog dijela kompleksne električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi, a impedancijski spektri su interpretirani modeliranjem ekvivalentnim električnim krugom. Za sve uzorke određene su vrijednosti σ_{DC} pri različitim temperaturama te su izračunate vrijednosti aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , dok je detaljan uvid u mehanizam električne vodljivosti i dinamiku nositelja naboja dobiven primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja spektara električne provodnosti.

4.2.3.1. Kompleksna impedancijska ravnina i spektri električne provodnosti

Prvi korak u interpretaciji rezultata električnih mjerenja uključuje analizu spektara električne provodnosti prikazanih kao ovisnost logaritma realne komponente kompleksne električne provodnosti, $\log[\sigma'/(\Omega \text{ cm})^{-1}]$, o logaritmu frekvencije, $\log(\nu/\text{Hz})$, te impedancijskih spektara prikazanih u Nyquistovom dijagramu, gdje je realni dio kompleksne impedancije, Z' , prikazan na osi x , a imaginarni dio, Z'' , na osi y , kao što je prikazano za staklo **35Na-10V-35P-20Nb** (slika 34), koje je odabrano kao reprezentativni primjer za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**.

U spektrima električne provodnosti (slika 34(a)) razlikuju se tri karakteristična područja. Frekvencijski-neovisno područje (DC *plateau*) pripisuje se kretanju nositelja naboja dugog doseg a te odražava DC provodnost, σ_{DC} . Pri nižim temperaturama i višim frekvencijama javlja se frekvencijski-ovisno područje disperzije provodnosti, koje proizlazi iz lokaliziranog gibanja nositelja naboja na kraćim udaljenostima. Pri višim temperaturama i nižim frekvencijama uočava se područje elektrodne polarizacije, karakteristično za ionski vodljiva stakla. Ovaj fenomen proizlazi iz nakupljanja mobilnih iona Na^+ na površini zlatnih elektroda, koje blokiraju njihovo gibanje, što rezultira smanjenjem električne provodnosti.



Slika 34. (a) Ovisnost realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi za staklo **35Na-10V-35P-20Nb**, (b) impedancijski spektri za odabrane uzorke iz serije **35Na10V-PNb** pri 210 °C i (c) ovisnost istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi, $10^3 T^{-1}$, za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije na slici (b) označavaju krivulje dobivene modeliranjem ekvivalentnim krugom odnosno pravce dobivene linearnom regresijom na slici (c).

Drugi način prikaza podataka dobivenih električnim mjerenjima je putem impedancijskih spektara (slika 34(b)). Kod svih stakala iz serije **35Na10V-PNb** pri 210 °C, impedancijski spektri sastoje se od jedne polukružnice sa središtem ispod osi Z' , koja opisuje volumni učinak uzorka, a čije sjecište s osi Z' odgovara vrijednosti otpora, R , te dodatnog nisko-frekvencijskog „*repa*“ koji odgovara učinku elektrodne polarizacije.

Impedancijski spektri ovih stakala modelirani su ekvivalentnim električnim krugom (EEC), koji se sastoji od paralelnog R-CPE kruga spojenog u seriju s CPE elementom, a eksperimentalni podaci dobro se podudaraju s teorijskim krivuljama (slika 34(b)).

Vrijednosti σ_{DC} izračunate su pomoću formule (56), a vrijednosti σ_{DC} pri 30 °C navedene su u tablici 13. Kao što je prikazano na slici 34(a), σ_{DC} raste s porastom temperature, pokazujući ponašanje tipično za poluvodiče. Kada se prikaže u ovisnosti o recipročnoj temperaturi, može se uočiti da temperaturna ovisnost σ_{DC} slijedi Arrheniusovo ponašanje (slika 34(c)). Primjenom jednadžbe (9), iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{DC}T)$ o $10^3 T^{-1}$ određena je E_{DC} (tablica 13).

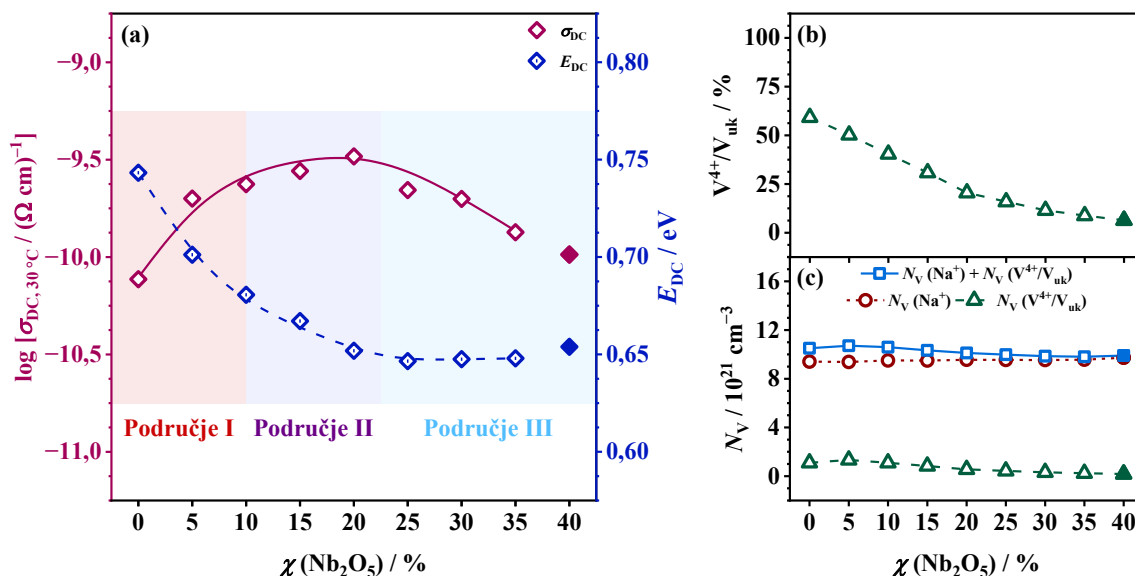
Tablica 13. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C, aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , gustoće broja iona Na^+ , $N_V(Na^+)$, i V^{4+} , $N_V(V^{4+}/V_{uk})$, i relativni udio iona V^{4+} , V^{4+}/V_{uk} , za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**

Uzorak	$\sigma_{DC, 30^\circ C} /$ $\Omega^{-1} cm^{-1}$	$E_{DC} /$ eV	$N_V(Na^+) /$ $10^{21} cm^{-3}$	$N_V(V^{4+}/V_{uk}) /$ $10^{21} cm^{-3}$	$V^{4+}/V_{uk} /$ %
35Na-10V-55P	$7,70 \times 10^{-11}$	0,74	9,4	1,1	59,2
35Na-10V-50P-5Nb	$2,00 \times 10^{-10}$	0,70	9,4	1,3	50,2
35Na-10V-45P-10Nb	$2,37 \times 10^{-10}$	0,68	9,5	1,1	40,4
35Na-10V-40P-15Nb	$2,77 \times 10^{-10}$	0,67	9,5	0,8	30,8
35Na-10V-35P-20Nb	$3,29 \times 10^{-10}$	0,65	9,5	0,6	20,5
35Na-10V-30P-25Nb	$2,21 \times 10^{-10}$	0,65	9,5	0,4	15,9
35Na-10V-25P-30Nb	$1,99 \times 10^{-10}$	0,65	9,5	0,3	11,5
35Na-10V-20P-35Nb	$1,34 \times 10^{-10}$	0,65	9,6	0,2	8,8
35Na-10V-15P-40Nb	$1,03 \times 10^{-10}$	0,65	9,7	0,2	6,4

4.2.3.2. DC provodnost i aktivacijska energija

Na slici 35(a) prikazana je ovisnost σ_{DC} , pri 30 °C i E_{DC} o množinskom udjelu Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb**. Postupna zamjena P_2O_5 s Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** rezultira nemonotonim trendom σ_{DC} s maksimumom, pokazujući ponašanje karakteristično za sustave stakala koji pokazuju pozitivan MGFE. σ_{DC} kontinuirano raste s povećanjem udjela Nb_2O_5 do 20 %, dosežući ~4,5 puta veću vrijednost u odnosu na polazno staklo, dok E_{DC} pokazuje suprotan trend, kao što je očekivano. Ove promjene usko su povezane sa strukturnim promjenama potvrđenima Ramanovom i IR spektroskopijom, koje ukazuju na postupnu ugradnju jedinica NbO_6 u fosfatnu mrežu putem miješanih veza P–O–Nb.

Povećanje σ_{DC} u seriji **35Na10V-PNb** može biti posljedica nekoliko učinaka. U *području I*, porast σ_{DC} povezan je s početnim dodatkom Nb_2O_5 , koji uzrokuje depolimerizaciju dominantno fosfatne mreže s malim udjelom miješanih veza V–O–P, pri čemu nastaje „*otvorenija*“ struktura pogodnija za transport iona Na^+ . Ovaj učinak očituje se najvećim porastom σ_{DC} uslijed početne ugradnje Nb_2O_5 u staklu **35Na-10V-50P-5Nb**. Međutim, najveće vrijednosti σ_{DC} uočene su u *području II*, gdje nastaje miješana Nb–P mreža, a maksimum σ_{DC} postiže staklo **35Na-10V-35P-20Nb**, u kojem su jedinice NbO_6 i PO_4 maksimalno povezane, ostvarujući najveći broj veza P–O–Nb.



Slika 35. Ovisnost (a) istosmjernje električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C, i aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , (b) relativnog udjela iona V^{4+} , V^{4+}/V_{uk} i (c) gustoće broja iona Na^+ , $N_V(\text{Na}^+)$, i V^{4+}/V_{uk} , $N_V(V^{4+}/V_{uk})$, te ukupne gustoće nositelja naboja, $N_V(\text{Na}^+) + N_V(V^{4+}/V_{uk})$, o množinskom udjelu Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb**. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Slično ponašanje opaženo je u $40\text{Na}_2\text{O}-(60-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{TMO}$ ($\text{TMO} = \text{MoO}_3, \text{WO}_3$) staklima, u kojima su najviše vrijednosti σ_{DC} postignute upravo kod stakala čija struktura sadrži maksimalan broj miješanih veza $\text{P}-\text{O}-\text{TM}$.^{27,28} Takav nemonotoni trend DC provodnosti također je uočen u ternarnom $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ sustavu i pripisan je povoljnom utjecaju miješane Nb-P mreže na transport iona Li^+ .³⁰ Stoga, ako se povuče paralela između uočenog pozitivnog trenda σ_{DC} unutar serije **35Na10V-PNb** i drugih MGFE sustava, može se zaključiti da stvaranje miješanih veza, poput veze $\text{P}-\text{O}-\text{Nb}$ u ovom sustavu, smanjuje energiju vezanja iona alkalijskih metala, omogućujući brži transport iona Na^+ kroz staklenu mrežu.¹²

No, dodatak Nb_2O_5 ima pozitivan učinak samo do određenog udjela, jer daljnjim dodavanjem Nb_2O_5 ($\chi > 20\%$) u *području III* serije **35Na10V-PNb** σ_{DC} pada, a E_{DC} poprima ustaljene vrijednosti. Zamijećeni pad σ_{DC} povezan je s prijelazom strukture stakla u dominantno niobatnu mrežu (*područje III*). Takva rigidna 3D mreža koju čine klasteri jedinica NbO_6 ometa transport iona Na^+ , jer s visokom koncentracijom negativno nabijenih jedinica NbO_6 , ioni Na^+ sve više preuzimaju ulogu kompenzatora naboja, čime se smanjuje njihova mobilnost i, posljedično, doprinos ionskom transportu.

Treba napomenuti da uzorci iz serije **35Na10V-PNb**, osim Na_2O , koji pridonosi električnoj provodnosti ionskom vodljivošću, isto tako sadrže i V_2O_5 , koji bi mogao pridonijeti ukupnoj električnoj provodnosti polaronskim transportom. Pritom treba istaknuti da je V_2O_5 prisutan u

znatno manjoj količini ($\chi = 10 \%$) u odnosu na Na_2O ($\chi = 35 \%$). Kako bi se odredila uloga V_2O_5 i njegov utjecaj na strukturu i električna svojstva uzoraka, potrebno je razmotriti glavne čimbenike koji mogu utjecati na polaronsku vodljivost, a to su udio iona vanadija u nižem oksidacijskom stanju, strukturne značajke vanadijevih vrsta i ukupna količina V_2O_5 .

Rezultati EPR pokazuju da se relativni udio iona vanadija u nižem oksidacijskom stanju (V^{4+}) značajno smanjuje s povećanjem udjela Nb_2O_5 (slika 35(b) i tablica 13). Uočeni trend u skladu je s literaturom te ovisi o parametrima sinteze i optičkoj bazičnosti stakla.^{34,94,95} Budući da više temperature i dulje trajanje taljenja rezultiraju većim udjelom vanadija u nižem oksidacijskom stanju,²⁵⁸ sve su sinteze provedene uz jednako vrijeme taljenja. Stoga se naglo smanjenje udjela iona V^{4+} može pripisati utjecaju dodatka Nb_2O_5 , koji zbog svoje bazične prirode i velike polarizabilnosti⁷⁶ značajno povećava optičku bazičnost, stabilizirajući više oksidacijsko stanje vanadijevih iona (V^{5+}).⁹⁹

Budući da smanjeni udio TM u nižem oksidacijskom stanju, odnosno smanjenje broja redoks parova $\text{TM}^n\text{--TM}^{n-1}$, često uzrokuje smanjenje polaronske vodljivosti,^{9,11,259} kada bi V_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** doprinio polaronskim transportom, očekivalo bi se da će σ_{DC} padati s povećanjem udjela Nb_2O_5 . Međutim, uočeno je upravo obrnuto ponašanje, pri čemu σ_{DC} raste s dodatkom Nb_2O_5 .

Što se tiče strukturnih značajki vanadatnih vrsta u proučavanim staklima, Ramanovi i IR spektri pokazuju da se vanadij dominantno nalazi u tetraedarskoj koordinaciji te su jedinice VO_4 povezane s jedinicama PO_4 putem miješanih veza V--O--P (poglavlje 4.2.2.2., slika 32). Ovaj rezultat u skladu je s MAS NMR i EPR istraživanjima stakala sustava $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--V}_2\text{O}_5$, prema kojima se stakla sastava sličnog onome polaznog stakla **35Na-10V-55P** sastoje se od tetraedarskih jedinica VO_4 koje djeluju kao staklotvorci, dok je manji udio vanadatnih jedinica prisutan u obliku jedinica VO_6 te ima ulogu modifikatora.^{94,95}

Prema istraživanjima B. D. Jordana i C. Calva,²⁶⁰ polaronski transport u vanadatno-fosfatnim staklima uvelike ovisi o koordinaciji vanadija, pri čemu je preskok polarona između jedinica VO_4 manje vjerojatan. Iako su vanadijevi ioni u staklima iz serije **35Na10V-PNb** prisutni u oksidacijskim stanjima IV i V, mogućnost polaronskog transporta može se isključiti zbog dominantno tetraedarske koordinacije vanadija, koja upućuje da je polaronski doprinos električnoj provodnosti zanemariv.³⁴

Vraćajući se na rezultate G. Tricota i suradnika,^{94,95} treba istaknuti da autori isključuju postojanje veza između oksidiranog (V^{5+}) i reduciranog (V^{4+}) oblika vanadija u staklima sastava

sličnog onome polaznog stakla **35Na-10V-55P**, što je u skladu s rezultatima Ramanove i IR spektroskopije koji upućuju na zanemarivu prisutnost veza V–O–V u staklima iz serije **35Na10V-PNb**. Naime, polaronska vodljivost uvelike ovisi o udaljenosti između iona V^{4+} i V^{5+} , pri čemu je u staklima s visokim udjelom V_2O_5 preskok elektrona olakšan zbog prisutnosti veza V^{4+} –O– V^{5+} , dok je u staklima s niskim udjelom V_2O_5 udaljenost između iona V^{4+} i V^{5+} prevelika za učinkovit elektronski transport.³⁴ Sve navedeno stoga vodi do zaključka da vanadatne vrste u staklima iz serije **35Na10V-PNb** ne doprinose aktivno električnoj provodnosti te da je mehanizam električne vodljivosti isključivo ionski.

Kompleksne impedancijske ravnine stakala iz ove serije pri 210 °C (poglavlje 4.2.3.1., slika 34) dodatna su potvrda da je porast σ_{DC} rezultat povećane mobilnosti iona Na^+ u miješanoj Nb-P mreži. Naime, kao što je prethodno navedeno, ovi spektri pokazuju nisko-frekvencijski „rep“ uzrokovan elektrodnom polarizacijom, čiji je doseg izravno povezan s pokretljivošću iona Na^+ u različitim uzorcima stakla. Postupno povećanje elektrodne polarizacije s dodatkom Nb_2O_5 do 20 % jasno je vidljivo u impedancijskim spektrima te ukazuje na povećanu pokretljivost natrijevih iona, pri čemu staklo **35Na-10V-35P-20Nb**, koje postiže najvišu vrijednost σ_{DC} , ujedno pokazuje i najizraženiji učinak elektrodne polarizacije.

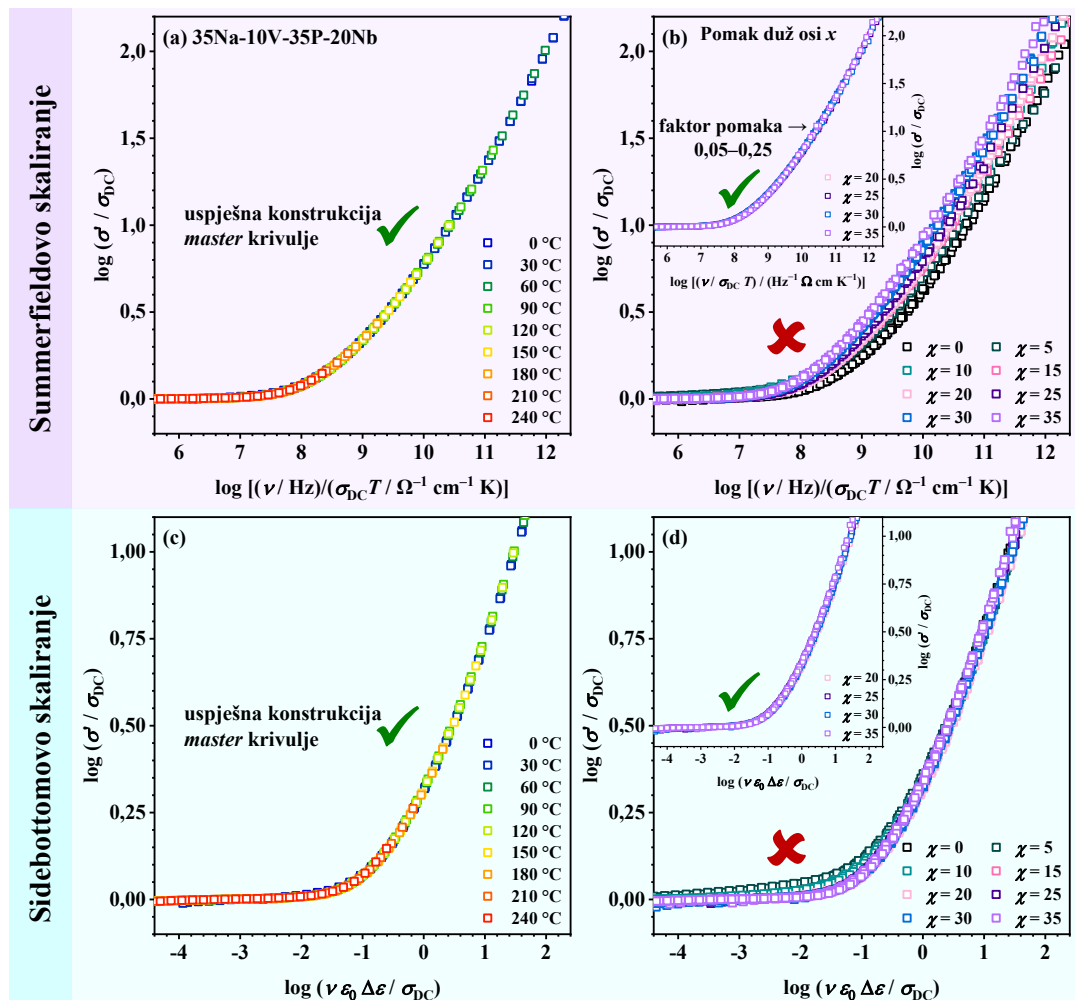
4.2.3.3. Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti

Sljedeći korak u analizi električnih svojstava uključuje ispitivanje frekvencijski-ovisnog dijela električne provodnosti, istraženog primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka skaliranja spektara električne provodnosti.

Kao što je opisano u poglavlju 1.3.7.4., u Summerfieldovom postupku, pojedinačne izoterme električne provodnosti preklapaju se na zajedničku *master* krivulju električne provodnosti u dijagramu ovisnosti $\log(\sigma' T / \Omega \text{ cm}^{-1})$ o $\log(\nu/\text{Hz})$, gdje se obje osi skaliraju s faktorom $\sigma_{DC} T$. Summerfieldovo skaliranje poznato je kao skaliranje mobilnosti nositelja naboja, a uspješno preklapanje izoterma pomoću ovog postupka potvrđuje da temperatura utječe isključivo na njihovu dinamiku, ubrzavajući ili usporavajući njihovo kretanje pri zagrijavanju ili hlađenju, bez promjene mehanizma električne vodljivosti.

Summerfieldovim skaliranjem spektara električne provodnosti uspješno su konstruirane *master* krivulje električne provodnosti za sva stakla iz serije **35Na10V-PNb** (slika 36(a) i Dodatak, slika D3). Uspješno provedeno Summerfieldovo skaliranje potvrda je da se mehanizam vodljivosti ne mijenja s temperaturom, te je na taj način potvrđeno načelo TTS. Uspješnost Summerfieldovog skaliranja također upućuje na to da je električni transport u danim

staklima rezultat gibanja samo jednog tipa nositelja naboja, u ovom slučaju natrijevih iona te je ovim postupkom skaliranja dodatno potvrđeno da je mehanizam električne vodljivosti u ispitivanim staklima isključivo ionski.



Slika 36. (a) Spektri električne provodnosti stakla **35Na-10V-35P-20Nb** skalirani Summerfieldovim postupkom, (b) preklapanje *master* krivulja provodnosti stakala iz serije **35Na10V-PNb** dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja. Umetak: *super-master* krivulja provodnosti dobivena pomakom pojedinačnih *master* krivulja stakala s 25–35 % Nb_2O_5 duž x -osi s obzirom na referentnu *master* krivulju stakla **35Na-10V-35P-20Nb**. (c) Spektri električne provodnosti stakla **35Na-10V-35P-20Nb** skalirani Sidebottomovim postupkom, (d) preklapanje *master* krivulja provodnosti stakala iz serije **35Na10V-PNb** dobivenih Sidebottomovim postupkom skaliranja. Umetak: *super-master* krivulja provodnosti dobivena za stakla s 20–35 % Nb_2O_5 .

U sljedećem koraku ispitana je mogućnost superponiranja dobivenih *master* krivulja električne provodnosti stakala iz serije **35Na10V-PNb** na *super-master* krivulju kako bi se istražio utjecaj sastava i strukture stakla na dinamiku nositelja naboja. Zbog djelomične kristalizacije, iz analize je isključen uzorak **35Na-10V-15P-40Nb**. Kao što je prikazano na slici 36(b), pojedinačne *master* krivulje provodnosti stakala iz serije **35Na10V-PNb** ne mogu se uspješno preklopiti, već su pomaknute ulijevo duž x -osi kako udio Nb_2O_5 raste.

Pomak pojedinačnih *master* krivulja provodnosti duž x -osi obično ukazuje na promjene u gustoći broja nositelja naboja^{77, 160, 181, 261} ili prostornom dosegu njihovih skokova.^{27,28,186} Međutim, budući da je udio Na_2O konstantan kroz cijelu seriju **35Na10V-PNb**, što rezultira konstantnom gustoćom broja iona Na^+ (poglavlje 4.2.3.2., slika 35(c)), utjecaj gustoće broja nositelja naboja smatra se zanemarivim.

Pokušaju li se pojedinačne *master* krivulje provodnosti preklopiti primjenom faktora pomaka duž x -osi, uočava se jasna razlika u obliku *master* krivulja za stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}20\%$. S druge strane, *master* krivulje provodnosti stakala s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 20\text{--}35\%$ imaju isti oblik, te se mogu uspješno preklopiti pomakom duž x -osi s *master* krivuljom stakla **35Na-10V-35P-20Nb** kao referentnom krivuljom, pri čemu raspon faktora pomaka iznosi od 0,05 do 0,25 (umetak u slici 36(b)). Uočeni pomak rezultat je promjena u prostornom doseg preskoka iona Na^+ , uzrokovanih promjenama u sastavu stakla, što je usko povezano s pozitivnim MGFE, i značajnim povećanjem mobilnosti iona Na^+ u miješanoj Nb-P mreži, u skladu s trendovima primijećenima i u drugim MGFE sustavima.^{25–28}

Vraćajući se na promjenu oblika *master* krivulja provodnosti u području sastava $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}20\%$, treba istaknuti da ona slijedi trend σ_{DC} (poglavlje 4.2.3.2., slika 35(a)) odražavajući ponašanje kakvo je uočeno za stakla iz uvjetnog MGFE sustava $40\text{Na}_2\text{O}-(60-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{TMO}$ ($\text{TMO} = \text{MoO}_3, \text{WO}_3$).^{27,28} Sve dok se oblik *master* krivulja provodnosti mijenja, σ_{DC} raste, postižući maksimum za staklo s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 20\%$. Pritom nagib disperzije u *master* krivuljama električne provodnosti pojedinih stakala postaje strmiji s porastom množinskog udjela Nb_2O_5 do 20% , što ukazuje na olakšani transport iona Na^+ . Naprotiv, kada disperzija počne zadržavati isti oblik, σ_{DC} se počinje postupno smanjivati.

Takva promjena u obliku *master* krivulja električne provodnosti ne uočava se niti u klasičnim MGFE sustavima, poput stakala iz sustava $40\text{M}_2\text{O}-(60-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{GeO}_2$ i $40\text{M}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-(50-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{GeO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$),^{25,26} niti u uvjetnim MGFE sustavima, kao što su stakla iz sustava $40\text{Li}_2\text{O}-(60-\chi)\text{P}_2\text{O}_5-\chi\text{TMO}$ ($\text{TMO} = \text{MoO}_3, \text{WO}_3$).²⁸ Štoviše, dodatak Nb_2O_5 kalijevim fosfatnim staklima iz sustava $\chi\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-\chi)[0,45\text{K}_2\text{O}-0,55\text{P}_2\text{O}_5]$ također ne uzrokuje promjenu oblika disperzije provodnosti.⁷⁷ Promjena oblika *master* krivulja provodnosti uočena u seriji **35Na10V-PNb** stoga upućuje na to da miješana Nb-P mreža s 10% V_2O_5 u ulozi modifikatora/staklotvorca ima složeniji utjecaj na transport iona Na^+ , stvarajući različito lokalno strukturno okruženje oko iona Na^+ .

Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti dodatno su ispitana Sidebottomovim postupkom koji u obzir uzima dielektričnu snagu, $\Delta\epsilon$, veličinu koja se eksperimentalno određuje iz spektara dielektrične permitivnosti, a povezana je s relaksacijom nositelja naboja. Budući da $\Delta\epsilon$ odražava promjene u gustoći broja i prostornom dosegu nositelja naboja, ovo skaliranje smatra se univerzalnim i primjenjivo je u svim slučajevima kada se oblik spektra provodnosti ne mijenja s temperaturom.

Ovim su postupkom uspješno konstruirane *master* krivulje spektara električne provodnosti za sva stakla iz serije **35Na10V-PNb** (slika 36(c) i Dodatak, slika D4). Međutim, kao što je prikazano na slici 36(d), pojedinačne *master* krivulje stakala iz serije **35Na10V-PNb** ne mogu se uspješno preklopiti, slično neuspješnom pokušaju konstrukcije *super-master* krivulje u slučaju Summerfieldovog postupka skaliranja. Naime, prethodno opisana promjena u obliku pojedinih *master* krivulja dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja podrazumijeva da nije moguće konstruirati *super-master* krivulju, stoga dobiveno odstupanje ne iznenađuje.

Nadalje, kao što je zamijećeno u slučaju Summerfieldovog skaliranja, oblik *master* krivulja provodnosti mijenja se za stakla s 0–20 % Nb₂O₅, dok *master* krivulje stakala s 20–35 % Nb₂O₅ imaju isti oblik. Za stakla s većim udjelom Nb₂O₅ ($\chi = 20\text{--}35\%$) tako je moguće izraditi *super-master* krivulju Sidebottomovim postupkom (umetak u slici 36(d)).

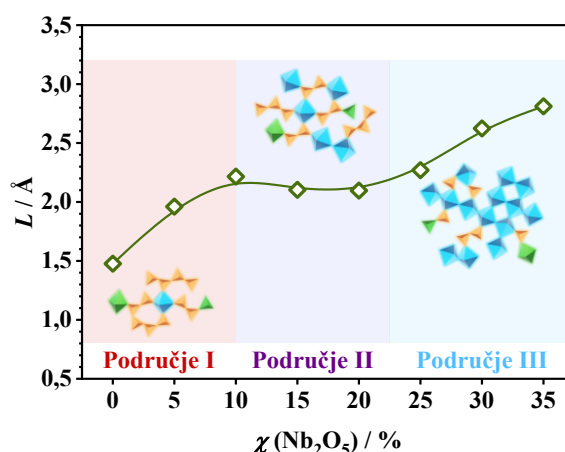
Vraćajući se na pomak *master* krivulja provodnosti prema nižim vrijednostima $\log[(\nu/\text{Hz})/(\sigma_{\text{DC}}T/\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ K})]$ s porastom udjela Nb₂O₅ u Summerfieldovom postupku skaliranja, uočeni se pomak može povezati sa Sidebottomovom duljinom, L , koja se odnosi na karakteristični doseg preskoka pokretljivih iona, a računa se prema jednadžbi (54)²⁶¹:

$$L^2 = \frac{6k_B}{N_v q^2} \frac{\sigma_{\text{DC}} T}{\nu_0} \quad (57)$$

gdje ν_0 označava frekvenciju početka disperzije električne provodnosti za koju vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{\text{DC}}$, N_v predstavlja gustoću broja nositelja naboja, q je električni naboj i T je temperatura u K.

Na slici 37 prikazan je trend promjene L u ovisnosti o množinskom udjelu Nb₂O₅ u seriji **35Na10V-PNb**, koji pokazuje tri različita područja s obzirom na sastav, odražavajući prethodno objašnjeni trend u σ_{DC} (poglavlje 4.2.3.2., slika 35(a)). Stakla u *području I* pokazuju nagli skok L s $\sim 1,5\text{ \AA}$ na $\sim 2,2\text{ \AA}$, što prati početni porast σ_{DC} i ukazuje na veću mobilnost iona Na⁺ uzrokovanu depolimerizacijom dominantno fosfatne mreže pri uvođenju Nb₂O₅.

Kako nastaje miješana Nb-P mreža, σ_{DC} nastavlja rasti dostižući maksimum, dok L postiže ustaljenu vrijednost. Ovaj *plateau* u L , uz konstantan N_V (Na^+) u seriji **35Na10V-PNb** (poglavlje 4.2.3.2., slika 35(c)), označava olakšani transport iona Na^+ , omogućen optimalnom povezanošću jedinica NbO_6 i PO_4 u miješanoj Nb-P mreži. Ova korelacija između L i σ_{DC} također se opaža u klasičnim^{25,26} i uvjetnim^{27,28} MGFE sustavima, naglašavajući povezanost lokaliziranog gibanja iona kratkog dosega s makroskopskim (DC) transportom, koji su pod snažnim utjecajem strukturnih karakteristika miješane staklene mreže.



Slika 37. Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o množinskom udjelu Nb_2O_5 za stakla iz serije **35Na10V-PNb**. Linija koja povezuje točke je vodilja za oko.

S druge strane, u dominantno niobatnoj mreži (*područje III*), L naglo raste do vrijednosti od $\sim 2,8 \text{ \AA}$ za staklo **35Na-10V-20P-35Nb**, pokazujući potpuno suprotan trend u odnosu na σ_{DC} . Ovakvi suprotni trendovi L i σ_{DC} obično se opažaju u sustavima stakala gdje se mijenja gustoća broja mobilnih iona, pri čemu L raste sa smanjenjem udjela mobilnih iona alkalijskih metala.^{77,160,181,261} Međutim, kao što je prethodno opisano, udio Na_2O u staklima iz serije **35Na10V-PNb** držan je konstantnim kroz cijeli raspon sastava, te je posljedično N_V (Na^+) konstantan (poglavlje 4.2.3.2., slika 35(c)). Stoga se može zaključiti da se u *području III* dinamika kretanja iona Na^+ na kraćim udaljenostima razlikuje od dinamike kretanja na duljim udaljenostima. Dok je gibanje iona Na^+ kraćeg dosega neometano, dominantno niobatna mreža ima inhibirajući učinak na gibanje iona Na^+ dugog dosega, što se očituje smanjenjem σ_{DC} . Ovaj fenomen može se povezati s visokom koncentracijom negativno nabijenih jedinica NbO_6 u niobatnoj mreži, gdje ioni Na^+ preuzimaju ulogu kompenzatora naboja, čime se smanjuje njihova mobilnost i, posljedično, doprinos ionskom transportu.

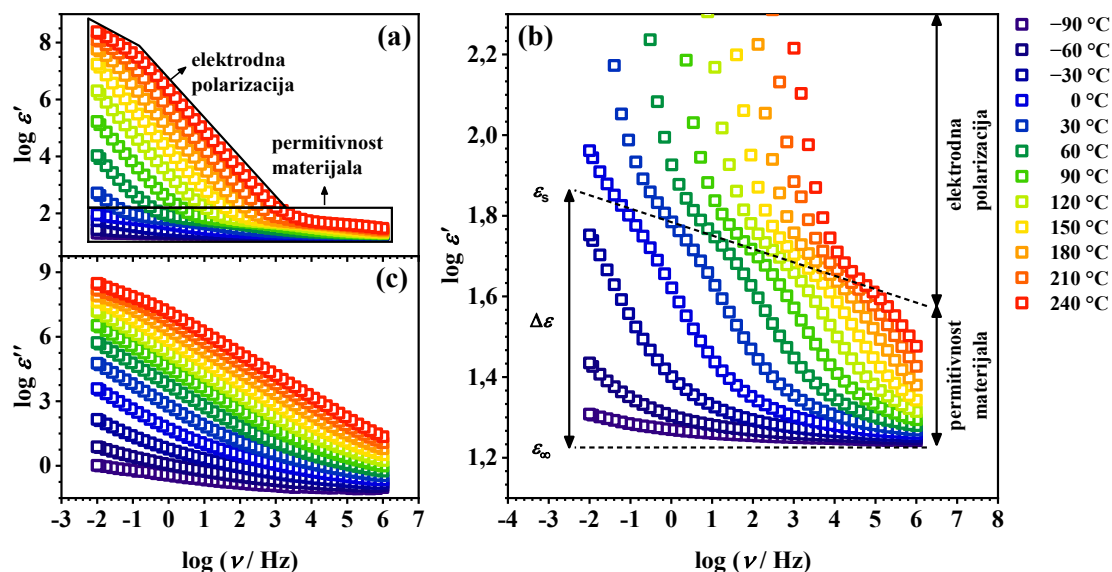
4.2.4. Dielektrična svojstva

U ovom poglavlju prikazani su rezultati dielektričnih mjerenja uzoraka iz serije **35Na10V-PNb**. Provedena je detaljna analiza ovisnosti realnog dijela kompleksne dielektrične permitivnosti o frekvenciji i temperaturi. Za sve uzorke određene su vrijednosti realnog dijela dielektrične permitivnosti, dielektrične snage i faktora dielektričnih gubitaka, te je analizirana njihova ovisnost o sastavu, odnosno o množinskom udjelu Nb_2O_5 . Svojstva skaliranja spektara dielektrične permitivnosti ispitana su primjenom Summerfieldovog postupka.

4.2.4.1. Spektri dielektrične permitivnosti

Prvi korak u interpretaciji rezultata dielektričnih mjerenja uključuje analizu spektara dielektrične permitivnosti. Na slici 38 prikazana je frekvencijska ovisnost realne i imaginarne komponente kompleksne dielektrične permitivnosti, $\epsilon^*(\omega)$, pri različitim temperaturama za staklo **35Na-10V-35P-20Nb**, koje je odabrano kao reprezentativni primjer za sve uzorke iz serije **35Na10V-PNb**.

U spektrima realne komponente kompleksne dielektrične permitivnosti, ϵ' , uočavaju se dva područja povezana s permitivnošću materijala (*bulk*) i elektrodnom polarizacijom (slika 38(a)).^{180–182} Prouči li se pobliže, područje permitivnosti materijala (uvećani prikaz ϵ' na slici 38(b)) pokazuje dvije ključne značajke, visoko-frekvencijski *plateau*, ϵ_∞ , poznat kao relativna dielektrična permitivnost, te nisko-frekvencijski *plateau*, ϵ_s , koji odgovara statičkoj relativnoj permitivnosti.



Slika 38. Ovisnost (a) realne, ϵ' , i (b) imaginarne, ϵ'' , komponente kompleksne dielektrične permitivnosti o frekvenciji i temperaturi za staklo **35Na-10V-35P-20Nb** i (c) uvećani prikaz ϵ' .

Pri višim frekvencijama i nižim temperaturama, ε' doseže konstantnu vrijednost ε_∞ , koja predstavlja intrinzično svojstvo materijala i rezultat je brzih polarizacijskih procesa, poput deformacije elektronskih oblaka unutar strukture stakla. U ovom području, ioni Na^+ ne mogu se rotirati dovoljnom brzinom da prate promjene primijenjenog električnog polja, zaostajući za električnim poljem zbog tromosti naboja. Smanjenjem frekvencije, ε' pokazuje stepenasti porast, dosežući drugu karakterističnu vrijednost, ε_s , povezanu s polarizacijskim procesima uzrokovanim gibanjem mobilnih iona Na^+ dugog dosegom kroz strukturu staklene mreže.

Pri nižim frekvencijama i višim temperaturama dolazi do naglog porasta ε' , što je posljedica polarizacije uzrokovane razdvajanjem naboja na elektrodama koje su u kontaktu s uzorkom. Ovaj učinak, poznat kao elektrodna polarizacija, proizlazi iz nakupljanja mobilnih iona Na^+ na površini zlatnih elektroda koje blokiraju njihovo gibanje. Međutim, treba napomenuti da se polarizacija u djelomično kristaliziranim uzorcima može zbivati i na mezoskopskoj skali, kao posljedica razdvajanja naboja na unutarnjim dielektričnim slojevima na granici zrna, što je poznato kao Maxwell-Wagner-Sillars polarizacija.¹⁸⁰

Dok polarizacija u uzorcima iz serije **35Na10V-PNb** prvenstveno proizlazi iz elektrodne polarizacije zbog visokog udjela Na_2O ($\chi = 35\%$), u slučaju staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb** u obzir treba uzeti i mogućnost Maxwell/Wagner/Sillars polarizacije, budući da je dotični uzorak heterogeni kompozitni materijal koji sadrži amorfnu staklenu matricu i kristalna zrna, koja zajedno mogu pridonositi ukupnoj polarizaciji.

S druge strane, spektri imaginarne komponente dielektrične permitivnosti, ε'' , pokazuju padajući trend s povećanjem frekvencije, kao što je prikazano na slici 38(c), što je povezano s procesom translacijske difuzije, odnosno gibanjem mobilnih iona Na^+ dugog dosegom iz kojeg proizlazi istosmjerna električna provodnost, σ_{DC} .^{180–182}

4.2.4.2. Dielektrični parametri – korelacija sa strukturnim svojstvima

Vrijednosti ε' , određene pri 30 °C i 10 kHz za uzorke iz serije **35Na10V-PNb** dane su u tablici 14 te je utvrđeno da ε' raste s dodatkom Nb_2O_5 , pri čemu staklo-keramika **35Na-10V-15P-40Nb** pokazuje najveću vrijednost.

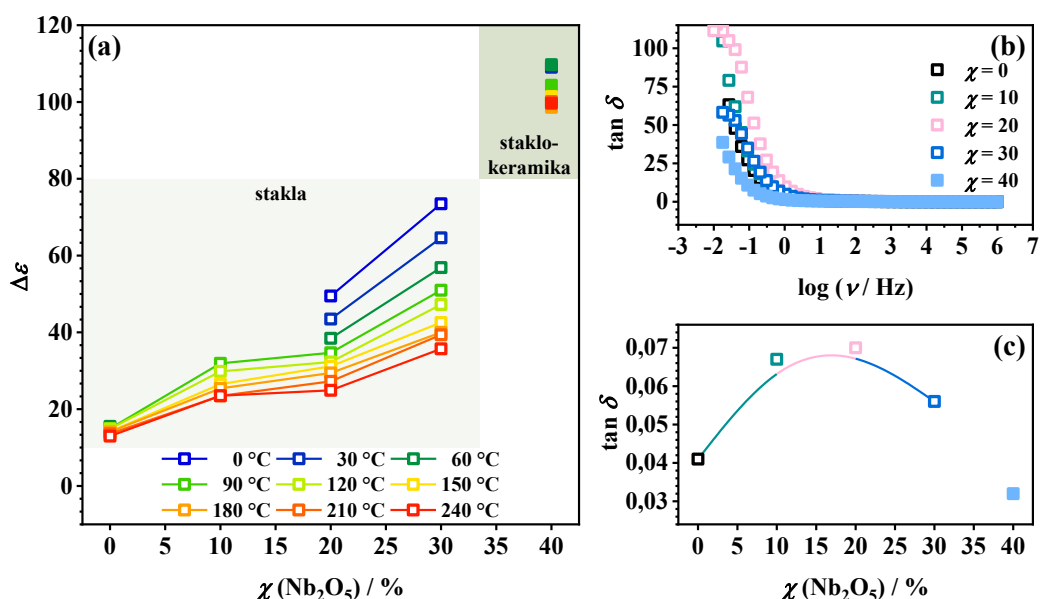
Utjecaj dodatka Nb_2O_5 na dielektrične parametre može se objasniti detaljnom analizom nisko-frekvencijskog *plateau*-a, ε_s . Naime, u pojedinim sustavima stakala, ε_s može biti prikriiven zbog izražene elektrodne polarizacije, što onemogućuje njegovo određivanje na temelju eksperimentalnih podataka. Međutim, budući da je vrijednost ε_s dobro definirana za sve uzorke iz serije **35Na10V-PNb** (poglavlje 4.2.4.1., slika 38(b)), moguće je izračunati dielektričnu

snagu, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$.^{181,182} Ovaj parametar opisuje polarizaciju uzrokovanu gibanjem mobilnih iona Na^+ dugog doseg a kroz strukturu staklene mreže, te kvantificira brzinu promjene dielektrične permitivnosti povezane s ionskom relaksacijom. Izračunate vrijednosti $\Delta\varepsilon$ dane su u tablici 14, dok slika 39(a) pokazuje ovisnost $\Delta\varepsilon$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 i temperaturi za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**.

Tablica 14. Realni dio dielektrične permitivnosti, ε' , i faktor dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$, pri $\nu = 10$ kHz, dielektrična snaga, $\Delta\varepsilon$, relaksacijske frekvencije, relaksacijska vremena i aktivacijske energije za električni modul, ν_M , τ_M i E_M , i impedanciju, ν_Z , τ_Z , E_Z , za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**

Uzorak	ε' ^{a, b}	$\Delta\varepsilon$ ^b	$\tan \delta$ ^{a, b}	ν_M / Hz ^b	τ_M / s ^b	E_M / eV	ν_Z / Hz ^b	τ_Z / s ^b	E_Z / eV
35Na-10V-55P	13,35	-	0,041	11,73	$1,36 \times 10^{-2}$	0,74	7,82	$2,04 \times 10^{-2}$	0,73
35Na-10V-45P-10Nb	17,66	-	0,067	26,40	$6,03 \times 10^{-3}$	0,68	11,73	$1,36 \times 10^{-2}$	0,69
35Na-10V-35P-20Nb	20,21	43,46	0,070	39,60	$4,02 \times 10^{-3}$	0,65	17,60	$9,04 \times 10^{-3}$	0,65
35Na-10V-25P-30Nb	28,96	64,62	0,056	17,60	$9,04 \times 10^{-3}$	0,65	7,82	$2,04 \times 10^{-2}$	0,65
35Na-10V-15P-40Nb	61,81	109,05	0,032	3,48	$4,58 \times 10^{-2}$	0,65	1,55	$1,03 \times 10^{-1}$	0,65

^a $\nu = 10$ kHz ^b $T = 303$ K



Slika 39. (a) Ovisnost dielektrične snage, $\Delta\varepsilon$, o množinskom udjelu Nb_2O_5 pri različitim temperaturama, (b) frekvencijska ovisnost faktora dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$, pri 30 °C, i (c) ovisnost faktora dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$, pri 30 °C i 10 kHz o množinskom udjelu Nb_2O_5 za uzorke iz serije **35Na10V-PNb**. Linije koje povezuju točke na slikama (a,c) su vodilja za oko.

S dodatkom do 20 % množinskog udjela Nb_2O_5 , $\Delta\varepsilon$ pokazuje blagi porast, dok daljnje povećanje množinskog udjela Nb_2O_5 rezultira značajnim skokom vrijednosti, slično kao što je zabilježeno za ε' . Budući da je $\Delta\varepsilon$ povezan s gibanjem mobilnih iona Na^+ kroz strukturu staklene mreže, uočeni trend odražava promjene u dinamici njihovog kretanja, što je usko povezano sa strukturnim modifikacijama staklene mreže uzrokovanim dodatkom Nb_2O_5 .

Zanimljivo je primijetiti kako rastući trend $\Delta\epsilon$ vrlo nalikuje trendu Sidebottomove duljine, L , opisanom u poglavlju 4.2.3.3. U *području I* ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 5\%$), i $\Delta\epsilon$ i L pokazuju porast vrijednosti, prateći početni porast σ_{DC} , što je pripisano većoj mobilnosti iona Na^+ uzrokovanoj depolimerizacijom fosfatne mreže uslijed početnog dodatka Nb_2O_5 . U *području II* ($10\% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 20\%$), gdje dominira miješana Nb-P mreža, i $\Delta\epsilon$ i L postižu *plateau*, dok σ_{DC} nastavlja rasti dostižući maksimum, što označava olakšani transport iona Na^+ zahvaljujući optimalnoj povezanosti jedinica NbO_6 i PO_4 . Međutim, daljnji dodatak Nb_2O_5 ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 25\%$, *područje III*) dovodi do značajnog povećanja $\Delta\epsilon$, unatoč smanjenju σ_{DC} uzrokovano klasteriranjem jedinica NbO_6 u dominantno niobatnoj mreži koja ima inhibirajući učinak na gibanje iona Na^+ dugog doseg. Staklo-keramika **35Na-10V-15P-40Nb** pokazuje najveću vrijednost $\Delta\epsilon$, što je pripisano visokoj koncentraciji polarizabilnih iona Nb^{5+} u ovom uzorku.^{243,262} Osim toga, značajnom povećanju $\Delta\epsilon$ dodatno doprinosi prisutnost kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$, što rezultira dodatnom polarizacijom uzrokovanom razdvajanjem naboja na granicama zrna.²⁶³

Još jedan vrijedan parametar izveden iz kompleksne dielektrične permitivnosti je faktor dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$, koji kvantificira razliku u fazi nastalu zbog gubitka energije unutar dielektričnog uzorka koji se nalazi u izmjeničnom električnom polju na određenoj frekvenciji, a računa se prema jednadžbi $\tan \delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$. Dielektrični gubici obično su znatno niži na visokim frekvencijama nego na niskim frekvencijama i pri određenim temperaturama. Ovo frekvencijski-ovisno ponašanje $\tan \delta$ povezano je s gubicima vodljivosti i u skladu je s opažanjima u uzorcima iz serije **35Na10V-PNb**, kao što je prikazano na slici 39(b). Izmjerene vrijednosti $\tan \delta$ za sve uzorke pri 30 °C i 10 kHz navedene su u tablici 14, dok je na slici 39(c) prikazana ovisnost $\tan \delta$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 .

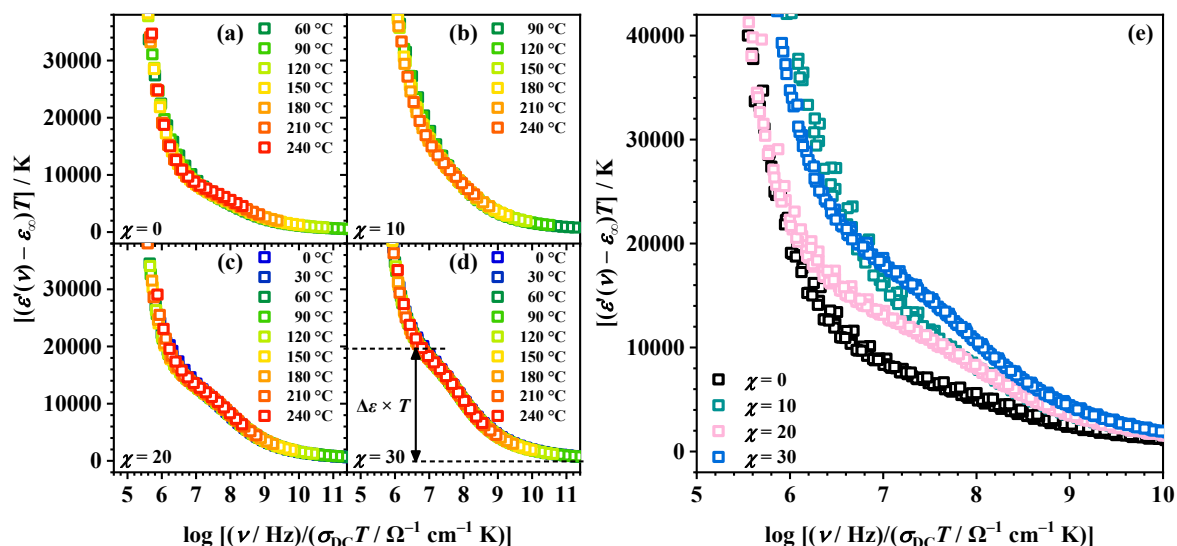
Svi uzorci pokazuju niske vrijednosti $\tan \delta$, pri čemu staklo-keramika **35Na-10V-15P-40Nb** ima najnižu vrijednost. Zanimljivo je istaknuti da trend ovisnosti $\tan \delta$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 pokazuje snažnu korelaciju sa σ_{DC} , pri čemu staklo **35Na-10V-35P-20Nb** pokazuje najveću vrijednost $\tan \delta$, što je u skladu s njegovom maksimalnom vrijednošću σ_{DC} . Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti da ϵ' i $\tan \delta$ značajno ovise o omjeru Nb_2O_5 i P_2O_5 , što se slaže s podacima iz literature.^{32,241,264} Povećanje dielektričnih parametara uslijed dodatka Nb_2O_5 može se pripisati povoljnim strukturnim modifikacijama koje osiguravaju vodljive puteve za difuziju iona Na^+ , što doprinosi polarizaciji kroz akumulaciju električnog naboja.²⁶⁴

4.2.4.3. Svojstva skaliranja spektara dielektrične permitivnosti

Sljedeći korak u analizi dielektričnih svojstava uključuje ispitivanje svojstva skaliranja spektara dielektrične permitivnosti primjenom Summerfieldovog postupka. U tom se postupku izoterme dielektrične permitivnosti preklapaju na zajedničku *master* krivulju skaliranjem y -osi s umnoškom $(\epsilon'(\nu) - \epsilon_\infty)T$, dok se x -os skalira s faktorom $\sigma_{DC}T$.

Kao što je prikazano na slikama 40(a-d), *master* krivulje spektara dielektrične permitivnosti uspješno su konstruirane za sva stakla iz serije **35Na10V-PNb**, Međutim, kao što je uočeno u slučaju skaliranja spektara električne provodnosti (poglavlje 4.2.3.3., slika 36(b)), oblik *master* krivulja spektara dielektrične permitivnosti jasno se razlikuje te se one ne mogu superponirati (slika 40(e)). Štoviše, nisko-frekvencijski *plateau* slabije je izražen u *master* krivuljama stakala s udjelom Nb_2O_5 manjim od 20 %, te postaje izraženiji pri višim udjelima Nb_2O_5 .

Ovaj se učinak može kvantitativno opisati parametrom $\Delta\epsilon \times T$, izvedenim iz skaliranih spektara dielektrične permitivnosti (slika 40 (d)), koji je povezan s karakterističnim prostornim dosegom lokaliziranog gibanja iona Na^+ . U proučavanim staklima, vrijednosti $\Delta\epsilon \times T$ rastu s porastom udjela Nb_2O_5 u rasponu od 5879 K za staklo **35Na-10V-55P** do 19596 K za staklo **35Na-10V-25P-30Nb**, dok za stakla **35Na-10V-45P-10Nb** i **35Na-10V-35P-20Nb**, iznose 11598 i 13023 K, što je u skladu s relativno malim razlikama uočenim u vrijednostima ϵ' i $\Delta\epsilon$ između ovih dvaju uzoraka (tablica 14).



Slika 40. Spektri dielektrične permitivnosti stakala (a) **35Na-10V-55P**, (b) **35Na-10V-45P-10Nb**, (c) **35Na-10V-35P-20Nb** i (d) **35Na-10V-25P-30Nb** skalirani Summerfieldovim postupkom, (e) preklapanje *master* krivulja dielektrične permitivnosti stakala iz serije **35Na10V-PNb** dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja.

Trend povećanja parametra $\Delta\epsilon \times T$ prati obrazac prethodno objašnjen za $\Delta\epsilon$, rastući s udjelom Nb_2O_5 , što ukazuje na snažnu ovisnost o sastavu i strukturnim promjenama staklene mreže izazvanima dodatkom Nb_2O_5 . Početno povećanje u staklima s do 20 % Nb_2O_5 može se pripisati povoljnim strukturnim modifikacijama koje olakšavaju difuziju iona Na^+ , dok u staklima bogatima Nb_2O_5 , polarizabilni ioni Nb^{5+} dodatno doprinose porastu vrijednosti parametra $\Delta\epsilon \times T$. Električna relaksacija u sljedećem je poglavlju razmotrena kroz funkcije kompleksnog električnog modula, $M^*(\omega)$, i kompleksne impedancije, $Z^*(\omega)$.

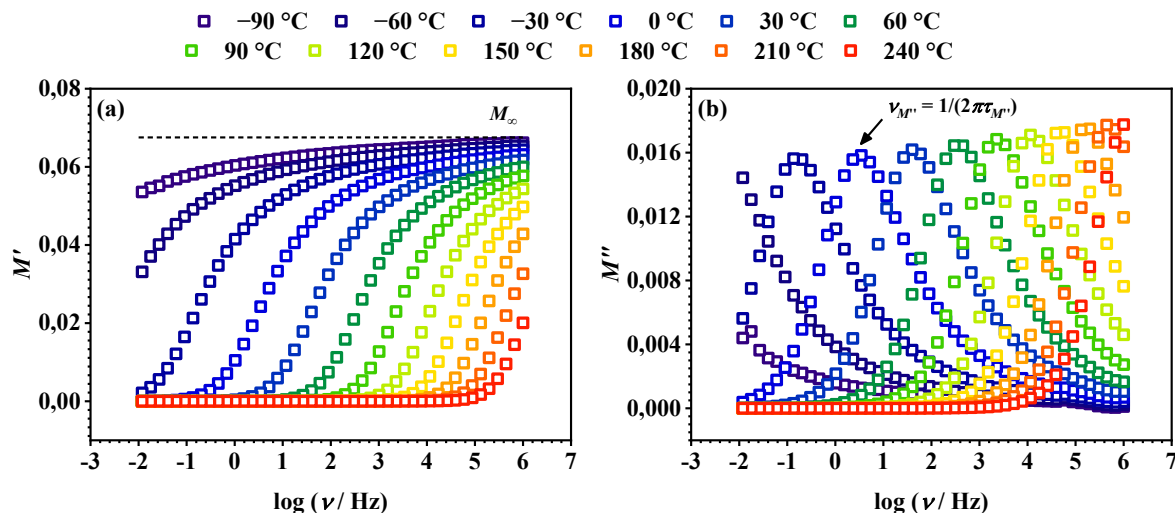
4.2.5. Električna relaksacija

U ovom je poglavlju provedena detaljna analiza ovisnosti imaginarne komponente električnog modula o frekvenciji i temperaturi, pri čemu su određene relaksacijske frekvencije i pripadajuća relaksacijska vremena, te su ispitana svojstva skaliranja spektara električnog modula. Mehanizmi električne relaksacije dodatno su istraženi analizom frekvencijske ovisnosti imaginarne komponente kompleksne impedancije. Na temelju dobivenih rezultata identificiran je ionski mehanizam prijenosa naboja u staklima iz serije **35Na10V-PNb** te su razlučeni procesi koji opisuju volumni učinak uzorka i učinak granice zrna u uzorku staklo-keramike.

4.2.5.1. Spektri električnog modula

Prilikom analize dielektrične permitivnosti, treba uzeti u obzir da procesi električne relaksacije u staklima mogu biti pod utjecajem učinaka visokog kapaciteta, poput elektrodne polarizacije. Kao što je prethodno spomenuto, spektrima realnog dijela dielektrične permitivnosti dominira doprinos elektrodne polarizacije, što je tipično za materijale koji sadrže mobilne ione (poglavlje 4.2.5.1., slika 38(c)). Stoga se kao alternativni pristup analizi električne relaksacije u staklima koristi kompleksni električni modul.²⁶⁵

Na slici 41 prikazana je frekvencijska ovisnost realne i imaginarne komponente $M^*(\omega)$ pri različitim temperaturama za staklo **35Na-10V-35P-20Nb**, koje je odabrano kao reprezentativni primjer za sve uzorke iz serije **35Na10V-PNb**. Realni dio kompleksnog električnog modula, M' , pokazuje sigmoidalni rast s porastom frekvencije, dosežući konstantnu vrijednost M_∞ , dok imaginarni dio kompleksnog električnog modula, M'' , pokazuje relaksacijski maksimum pri određenoj frekvenciji, poznatoj kao relaksacijska frekvencija, $\nu_{M''}$. S porastom temperature, relaksacijski maksimum se pomiče prema višim frekvencijama, što upućuje na temperaturnu ovisnost električne relaksacije.



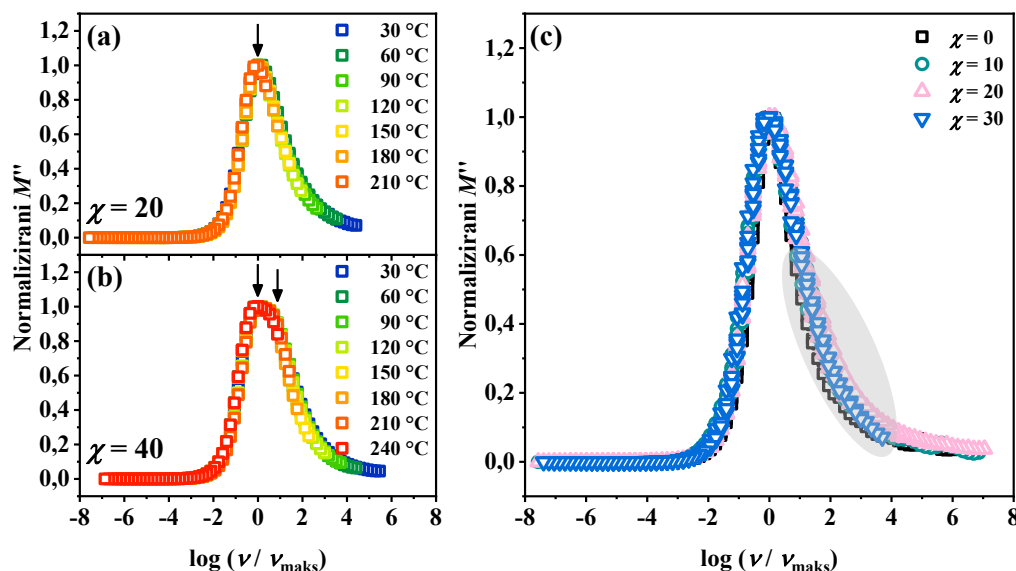
Slika 41. Ovisnost (a) realne, M' , i (b) imaginarne, M'' , komponente kompleksnog električnog modula o frekvenciji i temperaturi za staklo **35Na-10V-35P-20Nb**.

Spektri M'' pokazuju dva područja, nisko-frekvencijsko područje ($\nu < \nu_{M''}$), u kojem nositelji naboja pokazuju povećanu mobilnost na udaljenostima dugog doseg, te visoko-frekvencijsko područje ($\nu > \nu_{M''}$), u kojem dolazi do polarizacije, pri čemu su nositelji naboja zarobljeni u potencijalnim jamama, što smanjuje njihovu mobilnost na udaljenosti kraćeg doseg. Na temelju relaksacijske frekvencije, $\nu_{M''}$, može se izračunati relaksacijsko vrijeme, $\tau_{M''}$ prema jednadžbi $\tau_{M''} = 1/2\pi\nu_{M''}$. Izračunate vrijednosti $\tau_{M''}$ za sva stakla pri 303 K dane su tablici 14 te su detaljno analizirane u daljnjoj raspravi.

4.2.5.2. Svojstva skaliranja spektara električnog modula

Osim skaliranjem spektara električne provodnosti (poglavlje 4.2.3.3.) i dielektrične permitivnosti (poglavlje 4.2.4.3.), TTS analiza može se provesti i s podacima frekvencijske ovisnosti imaginarne komponente kompleksnog električnog modula, M'' . U ovom postupku, normalizirane vrijednosti imaginarne komponente kompleksnog električnog modula, $M''(\omega)/M''(\omega)_{\text{maks}}$, prikazuju se kao funkcija omjera $\nu_{M''}/\nu_{M'',\text{maks}}$.

Kao što je prikazano na slikama 42(a,b), na ovaj su način uspješno konstruirane *master* krivulje električnog modula za sve uzorke iz serije **35Na10V-PNb**, potvrđujući valjanost načela TTS. U sljedećem koraku, individualne *master* krivulje električnog modula superponirane su na zajedničku *super-master* krivulju (slika 42(c)). Uzorak **35Na-10V-15P-40Nb** isključen je iz analize zbog prisutnosti dodatnog relaksacijskog procesa uzrokovanog djelomičnom kristalizacijom (slika 42(b)).



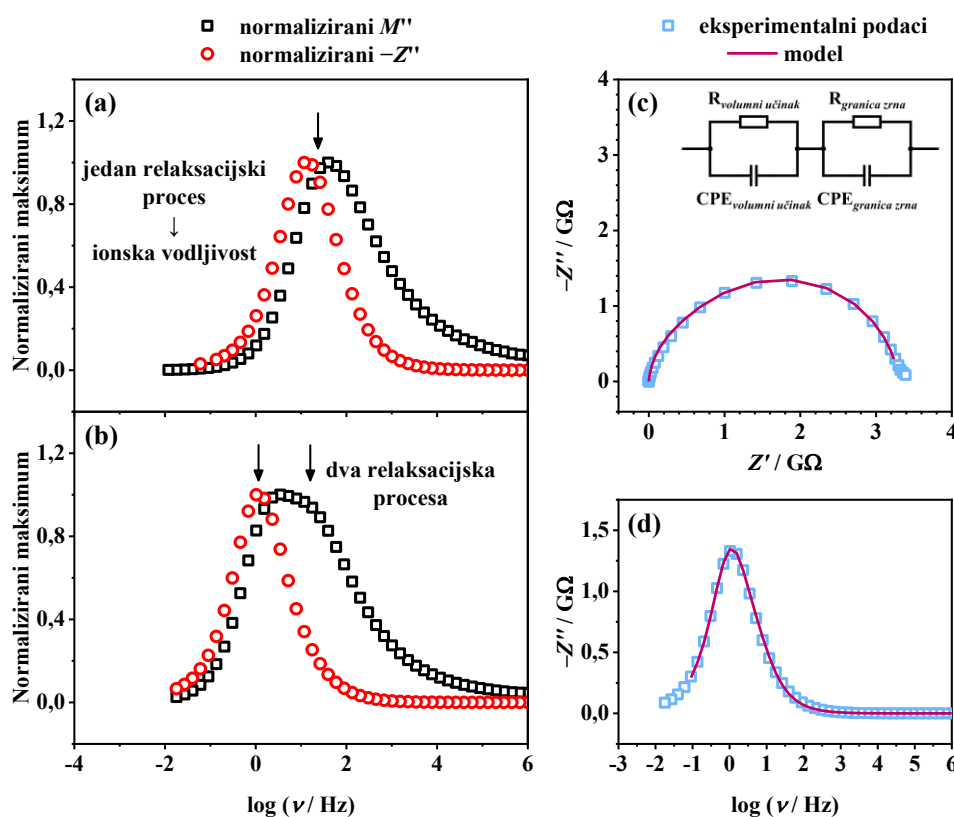
Slika 42. *Master* krivulje spektara imaginarne komponente električnog modula, M'' , za (a) staklo **35Na-10V-35P-20Nb** i (b) staklo-keramiku **35Na-10V-15P-40Nb**, i (c) *super-master* krivulja spektara imaginarne komponente električnog modula, M'' , stakala iz serije **35Na10V-PNb**.

Spektri M'' pokazuju dva područja, nisko-frekvencijsko ($\nu < \nu_{M''}$) i visoko-frekvencijsko područje ($\nu > \nu_{M''}$). Dok se individualne *master* krivulje proučavanih stakala savršeno preklapaju u nisko-frekvencijskom području, u visoko-frekvencijskom području opažaju se razlike u njihovom obliku, što ukazuje na različitu dinamiku gibanja nositelja naboja na kraćim udaljenostima. Slična odstupanja *super-master* krivulja M'' opažena su i u drugim sustavima stakala,²⁶⁶ a pripisuju se varijacijama u raspodjeli relaksacijskih vremena uzrokovanim različitim lokalnim strukturnim okruženjem nositelja naboja unutar staklene mreže.

4.2.5.3. Mehanizmi električne relaksacije

Istraživanje mehanizama električne relaksacije u proučavanim uzorcima također podrazumijeva analizu frekvencijske ovisnosti imaginarne komponente kompleksne impedancije, $Z''(\omega)$. Kao i kod M'' , Z'' pokazuje temperaturno ovisan relaksacijski maksimum na određenoj relaksacijskoj frekvenciji, $\nu_{Z''}$, čija recipročna vrijednost odgovara relaksacijskom vremenu, $\tau_{M''}$. No, za razliku od frekvencijske ovisnosti M'' , kojom dominiraju procesi s najnižim vrijednosti kapaciteta, u frekvencijskoj ovisnosti Z'' dominiraju procesi s najvišim vrijednostima otpora. Analizom relaksacijskih maksimuma Z'' izračunate su vrijednosti $\tau_{Z''}$ pri različitim temperaturama s pomoću jednadžbe $\tau_{Z''} = 1/(2\pi\nu_{Z''})$, a dobivene vrijednosti dane su u tablici 14 te će su detaljno analizirane u daljnjoj raspravi.

Kako bi se istražilo odgovaraju li uočeni relaksacijski maksimumi u frekvencijskoj ovisnosti M'' i Z'' istom procesu relaksacije, njihove su krivulje normalizirane i preklapljene, kao što je prikazano na slikama 43(a,b). U slučaju uzoraka stakala iz serije **35Na10V-PNb**, relaksacijski maksimumi krivulja M'' i Z'' vrlo su bliski, što ukazuje na prisutnost jednog relaksacijskog procesa. Međutim, treba napomenuti da su krivulje M'' i Z'' proširene i asimetrične te se ne preklapaju u potpunosti (slika 43(a)). Kao što je objašnjeno u poglavlju 1.3.7.3., takvo ne-idealno Debyeovo relaksacijsko ponašanje opaženo je u oksidnim staklima te upućuje na doprinos lokaliziranih i nelokaliziranih relaksacijskih procesa, što rezultira raspodjelom relaksacijskih vremena.



Slika 43. Normalizirane krivulje imaginarne komponente kompleksnog električnog modula, M'' , i kompleksne impedancije, Z'' , za (a) staklo **35Na-10V-35P-20Nb** i (b) staklo-keramiku **35Na-10V-15P-40Nb**, te (c) impedancijski spektar s odgovarajućim EEC modelom i (d) ovisnost imaginarne komponente kompleksne impedancije, Z'' , o frekvenciji pri 30 °C za staklo-keramiku **35Na-10V-15P-40Nb**. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije na slikama (c,d) označavaju krivulje dobivene modeliranjem EEC.

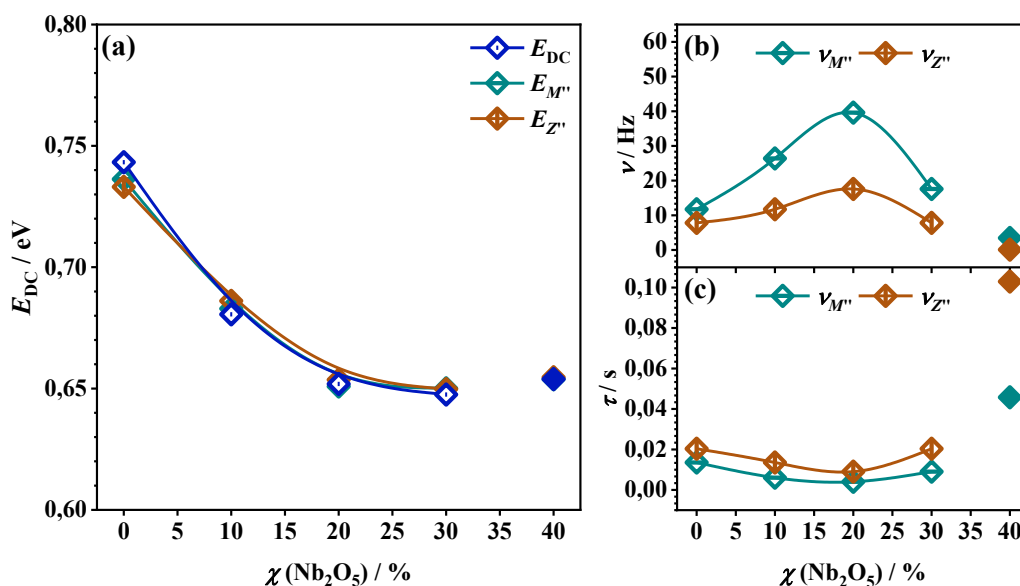
S druge strane, frekvencijska ovisnost M'' za staklo-keramiku **35Na-10V-15P-40Nb** ukazuje na doprinose dvaju relaksacijskih procesa čiji se relaksacijski maksimumi preklapaju zbog sličnih relaksacijskih frekvencija, dok Z'' pokazuje jedan relaksacijski maksimum koji se podudara s nisko-frekvencijskim maksimumom u krivulji M'' (slika 43(b)).

Budući da u frekvencijskoj ovisnosti Z'' dominiraju procesi s najvišim vrijednostima otpora, prisutnost samo jednog maksimuma u Z'' ukazuje da dominantni proces na nižoj frekvenciji ima značajno veći otpor u odnosu na proces na višoj frekvenciji, zbog čega je potonji prikriven. S obzirom na značajan udio kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ ($w = 33\%$) u ovom uzorku, nisko-frekvencijski doprinos može se pripisati učinku granice zrna, dok proces pri višoj frekvenciji odgovara volumnom učinku uzorka, što je potvrđeno modeliranjem EEC.

Volumni učinak uzorka i doprinos granice zrna u staklo-keramici **35Na-10V-15P-40Nb** opisani su s EEC koji se sastoji od dvaju paralelnih R-CPE krugova spojenih u seriju. Kao što je prikazano na slikama 43(c,d), eksperimentalni podaci dobro se slažu s teorijskim krivuljama. Dobivene vrijednosti kapaciteta za oba relaksacijska procesa reda su veličine 10^{-11} F, što odgovara literaturnim vrijednostima kapaciteta za procese volumnog učinka uzorka i doprinosa granice zrna.^{148–150,267} S druge strane, vrijednosti otpora za volumni učinak uzorka i doprinos granice zrna razlikuju se za red veličine, pri čemu je vrijednost otpora koji odgovara doprinosu granice zrna reda veličine $10^9 \Omega$, dok volumni učinak uzorka pokazuje vrijednost otpora reda veličine $10^8 \Omega$.

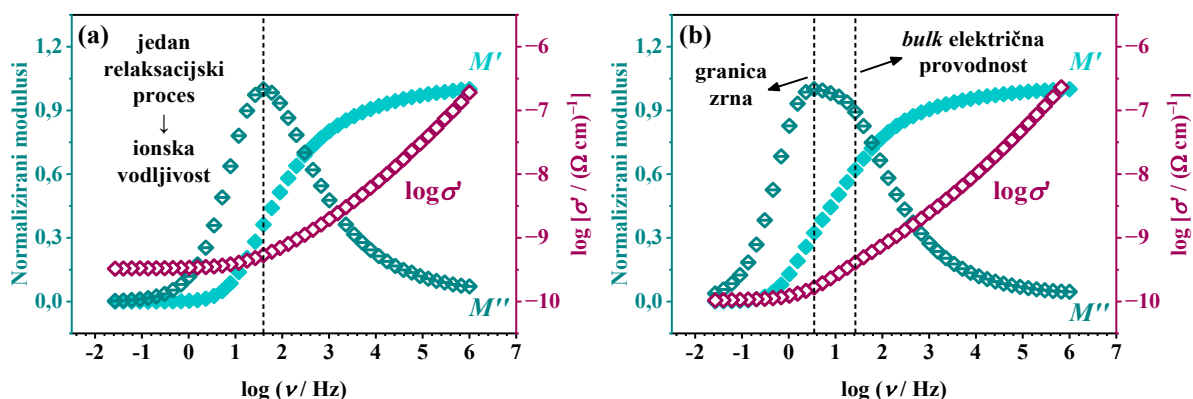
Vraćajući se na vrijednosti $\nu_{M''}$ i $\nu_{Z''}$, kada se prikažu kao funkcije recipročne temperature, njihova temperaturna ovisnost pokazuje Arrheniusovo ponašanje, slično kao i σ_{DC} (poglavlje 4.2.3.1., slika 34(c)). Iz nagiba pravca ovisnosti relaksacijskih frekvencija o $10^3/T$, za svako staklo izračunate su aktivacijske energije za električni modul, $E_{M''}$, i impedanciju, $E_{Z''}$. Usporedbom dobivenih vrijednosti $E_{M''}$ i $E_{Z''}$ s vrijednostima E_{DC} , utvrđeno je da svako staklo pokazuje vrlo slične vrijednosti, što potvrđuje da su relaksacijski procesi uočeni u krivuljama M'' i Z'' izravno povezani s procesom istosmjerne električne provodnosti, odnosno ionske vodljivosti (slika 44(a)). Štoviše, ovisnost relaksacijskih frekvencija $\nu_{M''}$ i $\nu_{Z''}$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 slijedi isti nemonotoni trend kao i σ_{DC} , dosežući maksimum za staklo **35Na-10V-35P-20Nb** (slika 44(b)), a ovaj uzorak pokazuje najkraća relaksacijska vremena (slika 44(c)), što rezultira najvišom električnom provodnošću. Uz to, aktivacijske energije koje odgovaraju relaksacijskim procesima povezanim s volumnim učinkom uzorka i doprinosom granica zrna frekvencijskoj ovisnosti M'' u staklo-keramici **35Na-10V-15P-40Nb** su jednake.

Kako bi se relaksacijski procesi opaženi u uzorcima stakala i staklo-keramike iz serije **35Na10V-PNb** lakše vizualizirali, na slici 45 prikazana je usporedba spektara realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , te realne, M' , i imaginarne, M'' , komponente kompleksnog električnog modula.



Slika 44. Ovisnost (a) aktivacijskih energija za DC provodnost, E_{DC} , električni modul, $E_{M''}$, i impedanciju, $E_{Z''}$, (b) relaksacijskih frekvencija $\nu_{M''}$ i $\nu_{Z''}$, i (c) relaksacijskih vremena $\tau_{M''}$ i $\tau_{Z''}$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 u seriji $35\text{Na}10\text{V-PNb}$. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Kao što je prethodno opisano, uzorci stakala pokazuju samo jedan relaksacijski proces, koji se očituje kao maksimum u krivulji M'' , koji se podudara s početkom disperzije u spektru električne provodnosti. Položaj relaksacijskog maksimuma u krivulji M'' pritom odgovara točki infleksije u frekvencijskoj ovisnosti M' , a relaksacijski maksimum opisan je karakterističnom relaksacijskom frekvencijom $\nu_{M''}$. Dok uzorci stakala pokazuju samo jedan relaksacijski maksimum povezan s ionskom vodljivošću, spektri σ' , M' , i M'' staklo-keramike 35Na-10V-15P-40Nb pokazuju dva doprinosa, pri čemu proces pri nižim frekvencijama odgovara doprinosu granice zrna.



Slika 45. Usporedba ovisnosti realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , te realne, M' , i imaginarnе, M'' , komponente kompleksnog električnog modula o frekvenciji pri 30 °C za (a) staklo 35Na-10V-35P-20Nb i (b) staklo-keramiku 35Na-10V-15P-40Nb .

4.3. Serija 35Na25V-PNb

Kako bi se dodatno razjasnio utjecaj udjela V_2O_5 na mehanizam električne vodljivosti u sustavu $Na_2O-V_2O_5-P_2O_5-Nb_2O_5$, pripremljena je serija **35Na25V-PNb** s većim množinskim udjelom V_2O_5 (25 %), pri čemu je množinski udio Na_2O držan konstantnim (35 %), dok je P_2O_5 postupno zamjenjivan s Nb_2O_5 .

Naime, u istraživanju katodnih materijala za primjenu u natrijevim-ionskim baterijama, posebna je pažnja posvećena sustavima Na-V-P koji pokazuju miješanu ionsko-polaronsku vodljivost, budući da oba doprinosa imaju važnu ulogu u interkalaciji/deinterkalaciji mobilnih natrijevih iona.¹³³ Za razliku od kristalnih materijala, stakla i staklo-keramike iz sustava Na-V-P odlikuju se visokom kompozicijskom fleksibilnošću, pri čemu se mehanizam električne vodljivosti može ciljano ugađati od dominantno polaronskog (pri visokom udjelu vanadija), preko miješanog ionsko-polaronskog (pri podjednakim udjelima vanadija i iona alkalijskog metala), do dominantno ionskog (pri niskom udjelu vanadija).^{33–35,86–90}

Kao što je prikazano u sljedećim poglavljima, dodatak većeg udjela V_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb** rezultira značajnim povećanjem ukupne električne provodnosti, pri čemu polazna stakla iz ove serije pokazuju miješanu ionsko-polaronsku vodljivost. Postupna zamjena P_2O_5 s Nb_2O_5 narušava strukturu miješane vanadatno-fosfatne mreže, što dovodi do prijelaza mehanizma električne vodljivosti u dominantno ionski. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost ciljanog ugađanja vrijednosti električne provodnosti i mehanizma električne vodljivosti jednostavnim promjenama sastava, omogućujući optimizaciju ovih materijala za elektrokemijske primjene.²⁶⁸

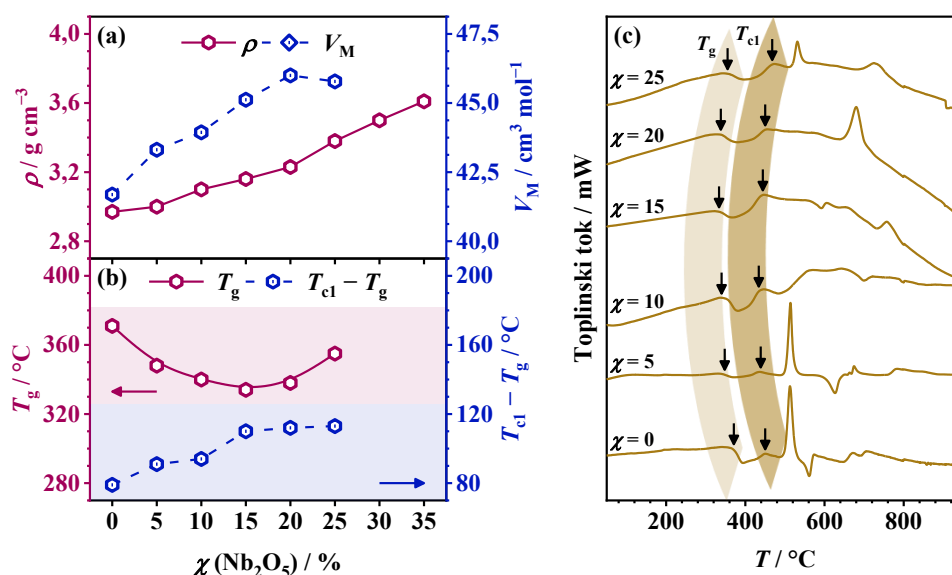
4.3.1. Opća fizikalna svojstva – gustoća, molarni volumen i termička svojstva

Ovisnost ρ i V_M o množinskom udjelu Nb_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb** prikazana je na slici 46(a), a njihove vrijednosti dane su u tablici 15. Izmjerene vrijednosti bliske su onima prethodno dokumentiranim za stakla sličnih sastava iz sustava $Na_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$ ^{29,32,65,67,69,73–75} i $Na_2O-P_2O_5-V_2O_5$.^{236,237} Postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 , ρ u seriji **35Na25V-PNb** raste gotovo linearno, slično kao što je uočeno u seriji **35Na10V-PNb**. No, za razliku od ove serije, dodatak Nb_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb** rezultira nemonotonim trendom V_M s maksimumom pri 20 % Nb_2O_5 . Ovo je ponašanje neuobičajeno za sustave alkalijskih niobatno-fosfatnih stakala u kojima Nb_2O_5 zamjenjuje P_2O_5 , gdje V_M obično pokazuje trend suprotan onome ρ .^{32,67,73–75}

Kao što je prethodno objašnjeno u poglavlju 4.2.1., promjene u ρ i V_M obično se pripisuju dvama ključnim čimbenicima. Prvi je razlika u prosječnim molarnim masama stakala,

koja proizlazi iz veće molarne mase Nb_2O_5 u odnosu na P_2O_5 , a drugi je nastajanje kompaktnije miješane Nb-P mreže, u kojoj snažnije veze Nb–O postupno zamjenjuju slabije veze P–O. Međutim, dok ovi faktori izravno objašnjavaju rastući trend ρ , za razumijevanje trenda V_M potrebno je detaljnije razmotriti strukturne značajke stakala.

Pritom je važno istaknuti da polazno staklo **35Na-25V-40P** koje sadrži 25 % V_2O_5 pokazuje značajno niži V_M u usporedbi s polaznim staklom iz serije **35Na10V-PNb**. Ovo ukazuje na to da mrežu stakla **35Na-25V-40P** čine vanadatne i fosfatne jedinice povezane vezama V–O–P, tvoreći kompaktnu miješanu vanadatno-fosfatnu (V-P) mrežu. Stoga, dodatak Nb_2O_5 u ovoj seriji narušava miješanu V-P mrežu, pri čemu ugradnja voluminoznih jedinica NbO_6 dovodi do „otvaranja“ strukture, što se odražava u rastućim vrijednostima V_M .



Slika 46. Ovisnost (a) gustoće, ρ , i molarnog volumena, V_M , te (b) staklišta, T_g , i parametra termičke stabilnosti, $T_{cl} - T_g$, o množinskom udjelu Nb_2O_5 i (c) DSC krivulje za uzorke iz serije **35Na25V-PNb**. Linije koje povezuju točke na slikama (a,b) su vodilja za oko.

Tablica 15. Vrijednosti omjera O/P, gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M , staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{cl} , za uzorke iz serije **35Na25V-PNb**

Uzorak	O/P	ρ / g cm ⁻³	V_M / cm ³ mol ⁻¹	T_g / °C	T_{cl} / °C
35Na-25V-40P	4,50	2,97	41,69	371	450
35Na-25V-35P-5Nb	5,14	3,00	43,31	348	439
35Na-25V-30P-10Nb	6,00	3,10	43,94	340	434
35Na-25V-25P-15Nb	7,20	3,16	45,12	334	444
35Na-25V-20P-20Nb	9,00	3,23	46,00	338	450
35Na-25V-15P-25Nb	12,00	3,38	45,78	355	468
35Na-25V-10P-30Nb	-	3,50	-	230	357
35Na-25V-5P-35Nb	-	3,61	-	201	284

Rezultati termičke karakterizacije stakala iz serije **35Na25V-PNb** prikazani su na slikama 46(b,c), a ovisnost T_g i parametra $T_{c1} - T_g$ o množinskom udjelu Nb_2O_5 dana je na slici 46(b) i u tablici 15. Slično prethodno opisanom trendu V_M , ovisnost T_g o množinskom udjelu Nb_2O_5 također pokazuje nemonotoni trend, s minimumom za staklo **35Na-25V-20P-20Nb**.

Uočeni trend odstupa od uobičajenog termičkog ponašanja u staklima sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$, gdje T_g obično raste s dodatkom Nb_2O_5 .^{32,67,69,73–75} Varijacije T_g obično proizlaze iz istih čimbenika koji utječu na ρ i V_M . Međutim, iako bi bilo očekivano da će zamjena slabijih veza P–O jačim vezama Nb–O rezultirati porastom T_g , padajući trend T_g u ovoj seriji ukazuje na snažan utjecaj strukturnih značajki te se javlja kao rezultat ugradnje jedinica NbO_6 koje narušavaju miješanu V–P mrežu polaznog stakla **35Na-25V-40P**. No, kako niobatne jedinice počinju prevladavati u strukturi stakala gdje je $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 25\%$, uočava se blagi porast vrijednosti T_g . S druge strane, termička stabilnost raste s dodatkom do 15% Nb_2O_5 , postižući ustaljenu vrijednost za $15\% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 30\%$, što ukazuje na povoljan utjecaj Nb_2O_5 na termičku stabilnost ispitivanih stakala.

4.3.2. Strukturna svojstva

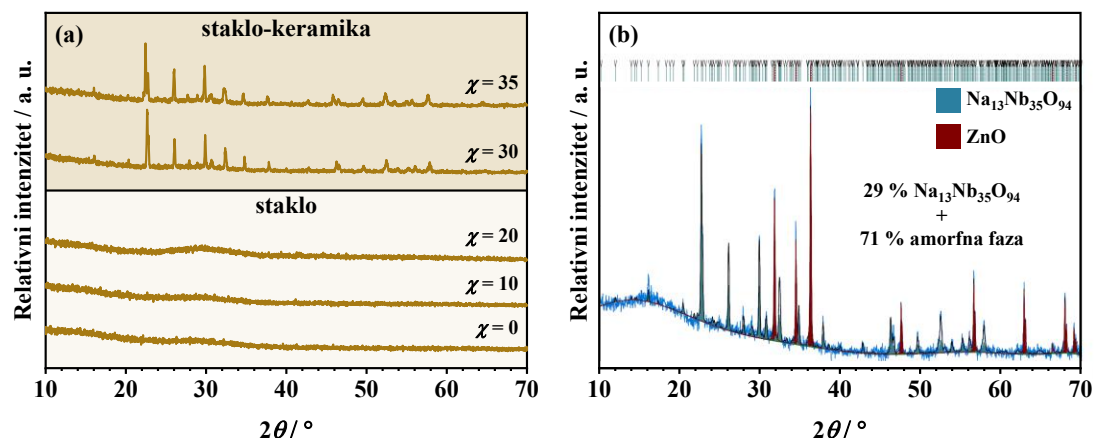
U ovom poglavlju opisana su strukturna svojstva uzoraka iz serije **35Na25V-PNb**. PXRD metodom potvrđen je amorfni karakter stakala, dok su djelomično kristalizirani uzorci staklo-keramika analizirani kvalitativno i kvantitativno. Morfologija i elementarni sastav staklo-keramika ispitani su SEM-EDS metodom. Strukturne promjene izazvane postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 analizirane su Ramanovom i IR spektroskopijom, čime su identificirani strukturni motivi koji prevladavaju u staklenoj mreži, način ugradnje vanadijevih i niobijevih poliedara te stupanj polimerizacije fosfatne mreže.

4.3.2.1. PXRD i SEM-EDS

PXRD analizom uzoraka iz serije **35Na25V-PNb** potvrđen je amorfni karakter priređenih stakala, što se očituje izostankom difrakcijskih linija te prisutnošću karakterističnog amornog *halo* u rasponu 2θ od 20° do 40° (slika 47(a)) te je određen GFR ($\chi = 0\text{--}25\%$). Međutim, iznad granice GFR dolazi do djelomične kristalizacije iz taline, što rezultira staklo-keramikom.

Pretragom baze podataka ICSD²²⁴ provedena je kvalitativna analiza staklo-keramika **35Na-25V-10P-30Nb** i **35Na-25V-5P-35Nb**, pri čemu je utvrđeno da sadrže istu kristalnu fazu, $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ (24882-ICSD)²⁴⁰ kao i staklo-keramika **35Na-10V-10P-40Nb** iz serije **35Na10V-PNb** (poglavlje 4.2.2.1.). Rietveldovom metodom utočnjavanja dodatno je

provedena kvantitativna analiza, te je utvrđeno da se staklo-keramika **35Na-25V-10P-30Nb** sastoji od 71 % amorfne i 29 % kristalne faze (slika 47(b)), a daljnjim dodatkom Nb_2O_5 , maseni udio kristalne faze u staklo-keramici **35Na-25V-5P-35Nb** raste do 45 % (Dodatak, slika D5).



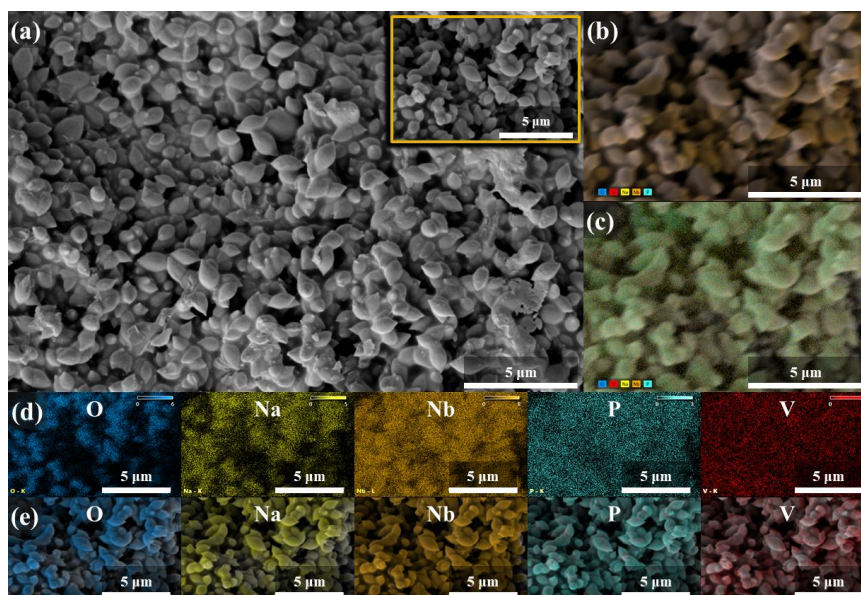
Slika 47. (a) Difraktogrami uzoraka iz serije **35Na25V-PNb** i (b) Rietveldovo utočnjavanje difraktograma staklo-keramike **35Na-25V-10P-30Nb** pomiješane sa ZnO kao unutarnjim standardom za kvantifikaciju amorfne faze. Eksperimentalni podaci su prikazani plavom linijom, izračunati difraktogram crnom bojom, a položaji difrakcijskih linija kristalnih faza $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ i ZnO označeni su zelenom i crvenom bojom.

Uzorci staklo-keramika iz serije **35Na25V-PNb** također su analizirani SEM-EDS metodom, a rezultati su prikazani na slikama 48,49. Staklo-keramike iz ove serije posjeduju mikrostrukturu u kojoj su zrna ravnomjerno raspoređena u amorfnoj staklenoj matrici. Kao što je prikazano na slici 48, u staklo-keramici **35Na-25V-10P-30Nb**, zrna imaju oblik izduženih sfera, promjera od ~ 500 nm do ~ 2 μm . SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-25V-5P-35Nb** (slika 49) pokazuju da se s povećanjem udjela Nb_2O_5 morfologija dalje razvija s procesom kristalizacije, pri čemu kristalna zrna agregiraju tvoreći pločaste oblike promjera ~ 2 – 20 μm , jednoliko se ugrađujući u preostalu amorfnu staklenu matricu.

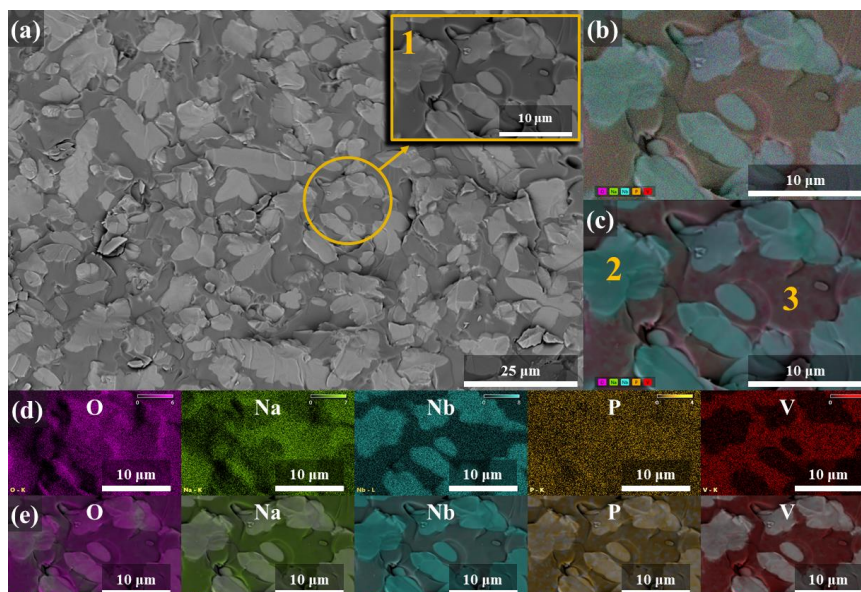
EDS mape na slikama 48,49(b-e) vizualiziraju raspodjelu i varijacije elemenata O, Na, V, Nb i P, ukazujući na razlike u sastavu između zrna i staklene matrice. U zrnima su koncentrirani elementi Na, Nb i O, dok su elementi V i P prisutni samo u tragovima na površini. EDS analizom kristalnih zrna utvrđeno je da omjer Na i Nb iznosi 1 : 2,8, što se dobro podudara sa stehiometrijskim omjerom 1 : 2,7 u kristalnoj fazi $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$.

Kako maseni udio kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ raste s povećanjem množinskog udjela Nb_2O_5 , staklena matrica postaje osiromašena elementima Na, Nb i O, dok V i P zaostaju u matrici, što je posebno izraženo u staklo-keramici **35Na-25V-5P-35Nb**. EDS analiza prikazana na slici D6 u Dodatku pokazuje da sastav zrna (područje 2 na slici 49(c)) odgovara kristalnoj fazi

$\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$, dok vanadij zaostaje u staklenoj matrici, što je potvrđeno EDS analizom amornog područja koje sadrži značajan udio vanadija (područje 3 na slici 49(c)).



Slika 48. (a) SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-25V-10P-30Nb**, (b) kvalitativna i (c) kvantitativna EDS elementna mapa te (d) kvalitativne (e) kvantitativne elementne mape za atome O, Na, Nb, P i V.

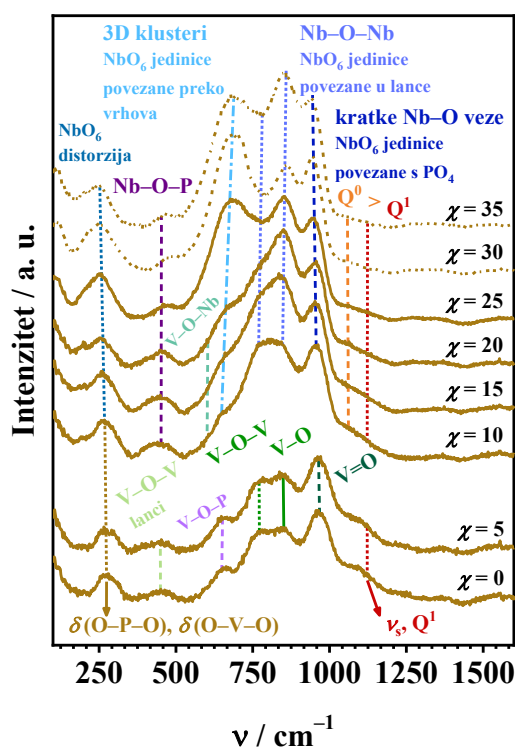


Slika 49. (a) SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-25V-5P-35Nb**, (b) kvalitativna i (c) kvantitativna EDS elementna mapa te (d) kvalitativne i (e) kvantitativne elementne mape za atome O, Na, Nb, P i V.

4.3.2.2. Vibracijska spektroskopija

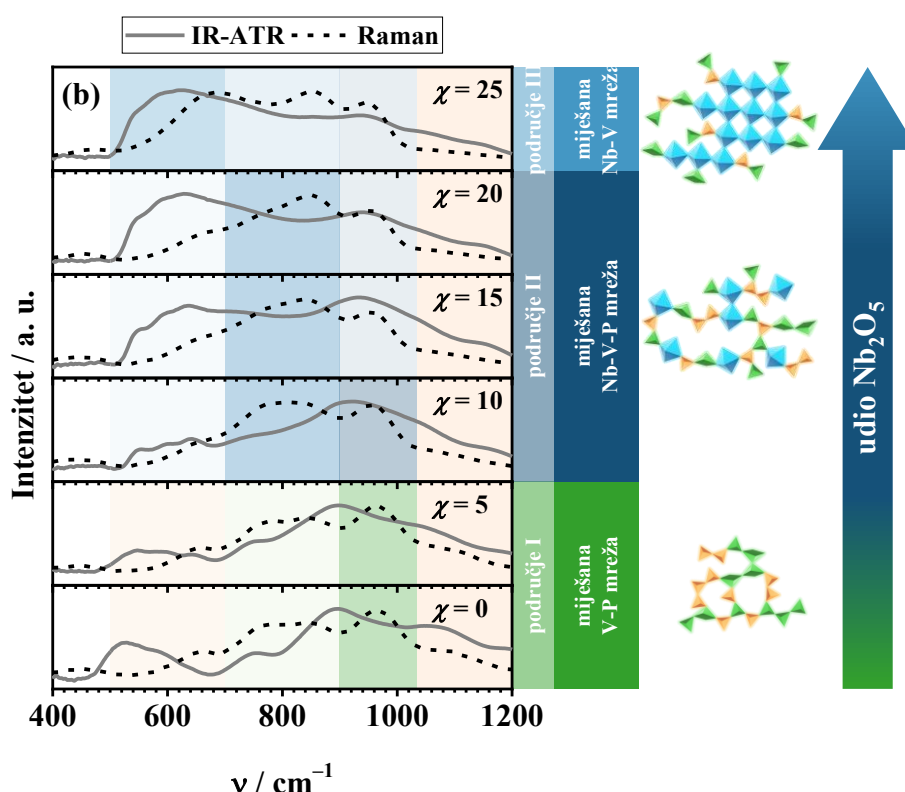
Ramanovi i IR spektri uzoraka iz serije **35Na25V-PNb** prikazani su na slikama 50,51, a karakteristične vrpce navedene su u tablici D1 u Dodatku. Kao što je uočeno u seriji **35Na10V-PNb**, rezultati Ramanove i IR spektroskopije ukazuju na evoluciju spektara u seriji **35Na25V-PNb**, povezanu sa strukturnim promjenama u staklenoj mreži uslijed dodatka Nb_2O_5 .

Međutim, dodatak 25 % V_2O_5 također značajno utječe na strukturu stakala iz serije **35Na25V-PNb**, što se jasno odražava u njihovim vibracijskim spektrima. Za razliku od serije **35Na10V-PNb**, gdje dodatak Nb_2O_5 rezultira nastankom kompaktne miješane Nb-P mreže, u seriji **35Na25V-PNb** dodatak Nb_2O_5 ima suprotan učinak jer polazno staklo **35Na-25V-40P** već posjeduje miješanu V-P mrežu, nastalu zbog visokog množinskog udjela V_2O_5 od 25 %.



Slika 50. Ramanovi spektri uzoraka iz serije **35Na25V-PNb**.

Detaljna analiza Ramanovog spektra polaznog stakla **35Na-25V-40P** otkriva vrpce u rasponu $1045\text{--}1285\text{ cm}^{-1}$, koje ukazuju na prisutnost manjeg udjela jedinica Q^2 i Q^1 , dok najizraženija vrpca pri $\sim 965\text{ cm}^{-1}$ potječe od vibracija simetričnog istezanja dvostruke veze $V=O$. S obzirom na omjer O/P od 4,50, očekivano je da fosfatnim dijelom mreže dominiraju izolirane jedinice Q^0 , no ta je vrpca prekrivena intenzivnom vrpcom dvostruke veze $V=O$ zbog veće polarizabilnosti vanadatnih jedinica u usporedbi s fosfatnima. Vrpca pri $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisutnost veze $V-O-P$, potvrđujući nastajanje miješane V-P staklene mreže. Nadalje, vrpca pri $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se istezanju veza $V-O$ unutar jedinica VO_x , dok vrpca pri $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ odgovara istezanju veza $V-O-V$ u međusobno povezanim jedinica VO_x . Dodatno, vrpca pri $\sim 470\text{ cm}^{-1}$, koja opisuje vibracije veza $V-O-V$ unutar metavanadatnih lanaca, ukazuje na visok stupanj umreženosti vanadatnih jedinica.



Slika 51. Usporedba IR i Ramanovih spektara stakala iz serije **35Na25V-PNb**.

Početnom ugradnjom niobija primijećeno je tek blago povećanje intenziteta vrpce pri 965 cm^{-1} , te su spektri stakala **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** gotovo identični. Značajnije promjene u spektrima javljaju se za $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 10\%$, kada intenziteti vrpce u rasponu od $520\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ počinju naglo rasti. Najveća promjena zbiva se u spektrima stakala **35Na-25V-25P-15Nb** i **35Na-25V-20P-20Nb**, u kojima je najintenzivnija vrpca ona pri $\sim 850\text{ cm}^{-1}$, koja opisuje povezivanje jedinica NbO_6 u lance putem veza $\text{Nb}\text{--O}\text{--Nb}$. Intenzitet vrpce pri $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, koja odgovara vezi $\text{P}\text{--O}\text{--Nb}$, postupno raste, što upućuje na međusobno povezivanje jedinica NbO_6 i PO_4 .

S druge strane, Ramanov spektar stakla **35Na-25V-30P-10Nb** oblikom više nalikuje spektrima polaznog stakla **35Na-25V-40P** i stakla **35Na-25V-35P-5Nb**, sugerirajući da ovaj sastav označava točku u kojoj dolazi do transformacije strukture. Nadalje, spektar stakla **35Na-25V-15P-25Nb** ističe se značajnim porastom intenziteta vrpce pri $\sim 680\text{ cm}^{-1}$, koja postaje dominantna uz vrpce pri $\sim 850\text{ cm}^{-1}$. Važno je napomenuti da se u ovom području također očekuju vrpce koje odgovaraju miješanim vezama $\text{V}\text{--O}\text{--Nb}$, no preklapanje brojnih vrpce koje opisuju vibracije vanadatnih, niobatnih i fosfatnih vrsta otežava njihovu detekciju.

Pri višim udjelima Nb_2O_5 ($\chi \geq 25$), prevladavajuća vrpca pri $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ upućuje na dominantno sudjelovanje jedinica NbO_6 u 3D klasterima. Zanimljivo je primijetiti da se u seriji **35Na25V-PNb** ovaj strukturni motiv počinje javljati već pri znatno nižem udjelu Nb_2O_5 ($\chi = 25 \%$), dok u seriji **35Na10V-PNb** klasteriranje niobatnih jedinica postaje dominantno tek pri udjelu Nb_2O_5 od 40 % (poglavlje 4.2). Kao što je prethodno opisano u poglavlju 4.1., na isti je način uočeno suženje GFR u seriji **35Na25V-PNb**, te se oba fenomena, suženje GFR i ranija pojava 3D niobatnih klastera, mogu pripisati utjecaju dodatka većeg udjela uvjetnog staklotvorca V_2O_5 , odnosno posljedičnom smanjenju udjela P_2O_5 .

Na temelju strukturnih značajki, stakla iz serije **35Na25V-PNb** mogu se podijeliti u tri skupine ovisno o sastavu: (i) miješana V-P mreža ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 5 \%$, *područje I*), (ii) miješana Nb-V-P mreža ($10 \% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 20 \%$, *područje II*) i (iii) miješana Nb-V mreža ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 25 \%$, *područje III*).

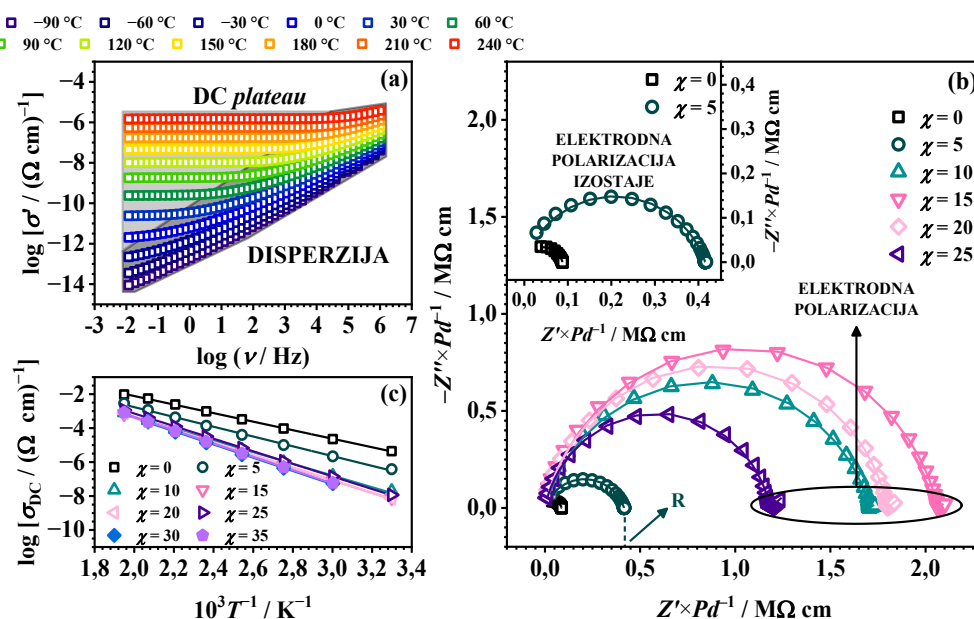
4.3.3. Električna svojstva

U ovom poglavlju prikazani su rezultati električnih mjerenja uzoraka iz serije **35Na25V-PNb**. Provedena je detaljna analiza ovisnosti realnog dijela kompleksne električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi, a impedancijski spektri su interpretirani modeliranjem ekvivalentnim električnim krugom. Za sve uzorke određene su vrijednosti σ_{DC} pri različitim temperaturama te su izračunate vrijednosti E_{DC} , dok je detaljan uvid u mehanizme električne vodljivosti i dinamiku nositelja naboja dobiven primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja spektara električne provodnosti.

4.3.3.1. Kompleksna impedancijska ravnina i spektri električne provodnosti

Spektri električne provodnosti svih uzoraka iz serije **35Na25V-PNb** pokazuju iste značajke kao i spektri uzoraka iz serije **35Na10V-PNb** (poglavlje 4.2.3.1.), uključujući frekvencijski-neovisno područje DC provodnosti (*DC plateau*), područje disperzije koja dominira pri nižim temperaturama i višim frekvencijama te područje elektrodne polarizacije koje se pojavljuje pri višim temperaturama i nižim frekvencijama u ionski vodljivim uzorcima (slika 52(a)).

Impedancijski spektri stakala iz serije **35Na25V-PNb** modelirani su odgovarajućim EEC (slika 52(b)), a vrijednosti σ_{DC} pri 30 °C (tablica 16) izračunate su pomoću formule (56). Svi uzorci iz serije **35Na25V-PNb** pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost σ_{DC} (slika 52(c)), a primjenom jednadžbe (9) iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{\text{DC}}T)$ o $10^3/T$ određene su vrijednosti E_{DC} (tablica 16).



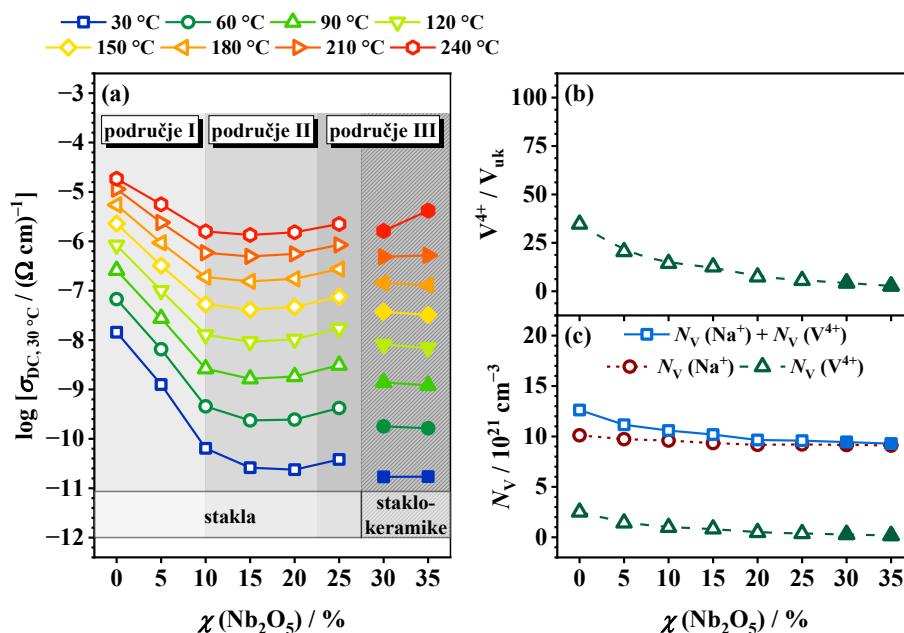
Slika 52. (a) Ovisnost realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi za staklo **35Na-25V-20P-20Nb**, (b) impedancijski spektri za stakla iz serije **35Na25V-PNb** pri 210 °C i (c) ovisnost istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi, $10^3 T^{-1}$, za uzorke iz serije **35Na25V-PNb**. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije na slici (b) označavaju krivulje dobivene modeliranjem ekvivalentnim krugom odnosno pravce dobivene linearnom regresijom na slici (c).

Tablica 16. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C, aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , gustoće broja iona Na^+ , $N_V(Na^+)$, i V^{4+} , $N_V(V^{4+}/V_{uk})$, i relativni udio iona V^{4+} , V^{4+}/V_{uk} , za uzorke iz serije **35Na25V-PNb**

Uzorak	$\sigma_{DC, 30^\circ C} / \Omega^{-1} cm^{-1}$	E_{DC} / eV	$N_V(Na^+) / 10^{21} cm^{-3}$	$N_V(V^{4+}/V_{uk}) / 10^{21} cm^{-3}$	$V^{4+}/V_{uk} / \%$
35Na-25V-40P	$1,44 \times 10^{-8}$	0,47	10,1	2,5	34,7
35Na-25V-35P-5Nb	$1,26 \times 10^{-9}$	0,57	9,7	1,4	20,5
35Na-25V-30P-10Nb	$6,43 \times 10^{-11}$	0,68	9,6	1,0	14,4
35Na-25V-25P-15Nb	$2,61 \times 10^{-11}$	0,73	9,3	0,8	12,6
35Na-25V-20P-20Nb	$2,37 \times 10^{-11}$	0,74	9,2	0,5	7,4
35Na-25V-15P-25Nb	$3,81 \times 10^{-11}$	0,74	9,2	0,4	5,6
35Na-25V-10P-30Nb	$1,69 \times 10^{-11}$	0,78	9,2	0,3	4,3
35Na-25V-10P-35Nb	$1,72 \times 10^{-11}$	0,77	9,1	0,2	2,7

4.3.3.2. DC provodnost i aktivacijska energija

Na slici 53 prikazana je ovisnost σ_{DC} o množinskom udjelu Nb_2O_5 pri različitim temperaturama u seriji **35Na25V-PNb**, dok su pripadajuće vrijednosti σ_{DC} pri 30 °C i E_{DC} dane u tablici 16. Ovisnost σ_{DC} pokazuje padajući trend s rastućim udjelom Nb_2O_5 , dok E_{DC} pokazuje obrnuti trend u odnosu na σ_{DC} , kao što je očekivano. Najveću vrijednost σ_{DC} u ovoj seriji bilježi polazno staklo **35Na-25V-40P**, dok se dodavanjem Nb_2O_5 σ_{DC} smanjuje za približno tri reda veličine, dosežući minimum za staklo **35Na-25V-20P-20Nb**.



Slika 53. Ovisnost (a) istosmjernje električne provodnosti, σ_{DC} , pri različitim temperaturama, (b) relativnog udjela iona V^{4+} , V^{4+}/V_{uk} i (c) gustoće broja iona Na^+ , $N_V(\text{Na}^+)$, i V^{4+} , $N_V(\text{V}^{4+}/V_{\text{uk}})$, te ukupne gustoće nositelja naboja, $N_V(\text{Na}^+) + N_V(\text{V}^{4+}/V_{\text{uk}})$, o množinskom udjelu Nb_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb**. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Ovo smanjenje je najizraženije za stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 10\%$, gdje σ_{DC} pada za oko 2,5 reda veličine, dok izvan tog raspona promjene postaju manje značajne. Sličan trend primijećen je i kod E_{DC} , gdje dolazi do postupnog povećanja za $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 10\%$ te postizanja ustaljene vrijednosti za $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 15\text{--}25\%$.

Također, kod staklo-keramika **35Na-25V-10P-30Nb** i **35Na-25V-5P-35Nb**, opažen je pad σ_{DC} u usporedbi sa staklima iz serije **35Na25V-PNb**, što se pripisuje prisutnosti kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$, jer kristalizacijom ove faze dolazi do smanjenja udjela iona Na^+ u amorfoj matrici, a slaba povezanost kristalnih zrna otežava stvaranje vodljivih puteva za transport iona Na^+ , dodatno smanjujući σ_{DC} .

Vraćajući se na nemonotone trendove σ_{DC} i E_{DC} , treba napomenuti da opaženo ponašanje nalikuje minimumu σ_{DC} koji se obično javlja u miješanim ionsko-polaronskim sustavima koji sadrže i ione alkalijskih metala i vanadija.^{33–35,86–90} No, za razliku od takvih sustava, gdje promjene u količini TMO (npr. V_2O_5) i/ili oksida alkalijskog metala (npr. Na_2O) uzrokuju prijelaz iz jednog mehanizma vodljivosti (ionskog ili polaronskog) u drugi, u seriji **35Na25V-PNb** količine Na_2O i V_2O_5 ostaju konstantne, što se očituje konstantnom gustoćom broja natrijevih iona $N_V(\text{Na}^+)$ izračunatom iz sastava i gustoće stakala (slika 53(c) i tablica 16).

Međutim, rezultati EPR mjerenja pokazuju da u seriji **35Na25V-PNb** dolazi do značajnog smanjenja relativnog udjela iona V^{4+} s povećanjem udjela Nb_2O_5 (slika 53(b) i tablica 16), kao što je opaženo u seriji **35Na10V-PNb** (poglavlje 4.2.3.2., slika 35(b)). Taj pad pripisuje se istom faktoru koji je prethodno opisan, utjecaju dodatka Nb_2O_5 , koji povećava optičku bazičnost stakla,⁷⁶ stabilizirajući više oksidacijsko stanje vanadijevih iona (V^{5+}).⁹⁹ Posljedično, s povećanjem udjela Nb_2O_5 dolazi do smanjenja gustoće broja polarona, koja proizlazi iz prisutnosti reduciranih iona vanadija u oksidacijskom stanju +4, $N_V(V^{4+}/V_{uk})$, izračunate kao umnožak ukupne gustoće broja vanadijevih iona i relativnog udjela iona V^{4+} (slika 53(c)).

Uzimajući u obzir da SPHM uvelike ovisi o udjelu iona TM u nižem oksidacijskom stanju,^{9, 11, 259} može se zaključiti da je glavni faktor koji utječe na uočeni padajući trend σ_{DC} u seriji **35Na25V-PNb** upravo omjer V^{4+}/V_{uk} , odnosno smanjenje broja redoks parova $V^{5+}-V^{4+}$. To ukazuje da vanadij igra ključnu ulogu u postizanju najviših vrijednosti σ_{DC} u staklima **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb**, dok je smanjenje σ_{DC} posljedica smanjenja polaronskog doprinosa koji potječe od vanadatnih vrsta u ovom MIPC sustavu.

Miješani mehanizam električne vodljivosti u staklima **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** očituje se i u znatno nižim vrijednostima E_{DC} od ~0,5 eV (tablica 16). Te su vrijednosti bliske onima čistih polaronskih V-P stakala,^{98,269} što ukazuje na značajan polaronski doprinos. Međutim, s postupnim dodatkom Nb_2O_5 , primjećuje se porast E_{DC} , koja dostiže ustaljenu vrijednost od ~0,7 eV (tablica 16), što ukazuje na prijelaz mehanizma električne vodljivosti iz miješanog ionsko-polaronskog u dominantno ionski.

Dodatno, miješanu ionsko-polaronsku električnu vodljivost u staklima **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** potvrđuju rezultati istraživanja R. J. Barczyńskija i L. Murawskog,⁹⁰ koji su istraživali relaksacijske procese gibanja iona Na^+ i skoka polarona između iona V^{4+} i V^{5+} u staklima sustava $Na_2O-P_2O_5-V_2O_5$ i ustanovili da staklo sastava sličnog onome stakla **35Na-25V-40P** pokazuje jedan široki signal koji odgovara preklopljenim signalima ionskog i polaronskog doprinosa.

Ovaj fenomen također je vidljiv u kompleksnim impedancijskim ravninama stakala iz serije **35Na25V-PNb** (poglavlje 4.3.3.1., slika 52(b)), gdje stakla **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** (*područje I*), koja pokazuju MIPC sa značajnim polaronskim doprinosom, ne pokazuju zamjetan učinak elektrodne polarizacije niti pri povišenoj temperaturi od 210 °C. Nasuprot tome, za uzorke gdje je $\chi(Nb_2O_5) \geq 10$ % (*područja II i III*), počinje se pojavljivati dodatni nisko-frekvencijski „rep“ tipičan za ionski vodljive materijale, što ukazuje na sve veći

doprinos mehanizma ionske vodljivosti. Sve navedeno ukazuje da dodatak Nb_2O_5 uzrokuje prijelaz u mehanizmu električne vodljivosti iz miješane ionsko-polaronske vodljivosti u *području I* u dominantno ionsku vodljivost u *područjima II i III*.

Također, još jedan bitan čimbenik koji utječe na opaženo smanjenje polaronskog doprinosa ukupnoj električnoj provodnosti jest modifikacija strukture stakla uzrokovana uvođenjem Nb_2O_5 . Rezultati Ramanove i IR spektroskopije pokazuju da uvođenje Nb_2O_5 narušava miješanu V-P mrežu polaznih stakala, što dovodi do kidanja veza V–O–V koje povezuju vanadatne jedinice (poglavlje 4.3.2.2., slika 51). Budući da nizak stupanj međusobnog povezivanja vanadatnih jedinica otežava skok elektrona duž veza $\text{V}^{4+}\text{--O--V}^{5+}$,^{34,88,89} uvođenje Nb_2O_5 , koje uzrokuje pucanje veza V–O–V i povećanje prosječne udaljenosti između iona vanadija, posljedično narušava puteve pogodne za skok elektrona.

4.3.3.3. Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti

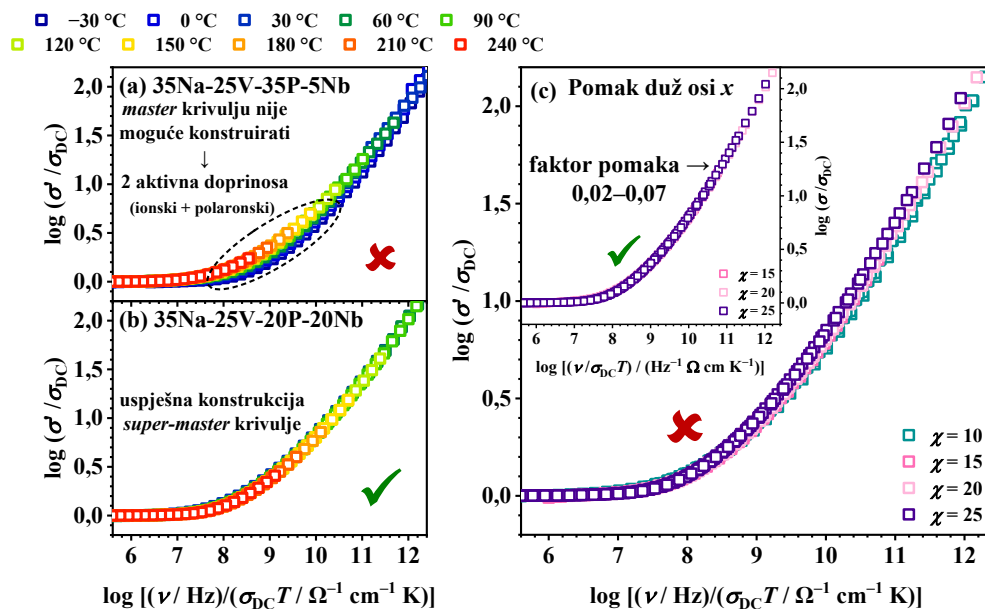
Sljedeći korak u analizi električnih svojstava uključuje ispitivanje frekvencijski ovisnog dijela električne provodnosti, istraženog primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka skaliranja spektara električne provodnosti.

Uspješna superpozicija pojedinačnih izoterma električne provodnosti Summerfieldovim postupkom skaliranja ukazuje da mehanizam električne vodljivosti ne ovisi o temperaturi. S druge strane, odstupanje od Summerfieldovog skaliranja, kakvo je primijećeno u miješanim ionsko-polaronskim staklima koja sadrže značajne količine i ionskih i polaronskih nositelja naboja, pripisuje se različito aktiviranim pokretljivostima iona i polarona uslijed promjena temperature.¹⁷³

Za razliku od serije **35Na10V-PNb**, u kojoj sva stakla tvore savršene *master* krivulje električne provodnosti (poglavlje 4.2.3.3., slika 36(a,b) i Dodatak, slika D3), u seriji **35Na25V-PNb** izuzetak čine stakla **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** (*područje I*), koja pokazuju značajna odstupanja i za koja nije moguće konstruirati *master* krivulju električne provodnosti (slika 54(a) i Dodatak, slika D7). Nemogućnost skaliranja spektara električne provodnosti za stakla u *području I* dobro se slaže s prethodno opisanim opažanjem da ta stakla pokazuju miješanu ionsko-polaronsku vodljivost. Naime, u ovim staklima u električnom transportu u značajnim količinama sudjeluju i ioni i polaroni, čija se pokretljivost različito mijenja s temperaturom, što uzrokuje odstupanje od Summerfieldovog skaliranja.

Nasuprot tome, Summerfieldovim postupkom uspješno su konstruirane *master* krivulje provodnosti za sva stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 10 \%$ (*područja II i III*), kao što je prikazano na

slici 54(b) i slici D7 u Dodatku. Ovi rezultati potvrđuju valjanost načela TTS, ukazujući da se mehanizam električne vodljivosti u ovim staklima ne mijenja s promjenom temperature. Osim toga, uspješna konstrukcija *master* krivulja za stakla iz *područja II* i *III* dodatno potvrđuje da dodatkom Nb_2O_5 dolazi do prijelaza mehanizma električne vodljivosti u dominantno ionski.



Slika 54. Spektri električne provodnosti stakala (a) **35Na-25V-35P-5Nb** i (b) **35Na-25V-20P-20Nb** skalirani Summerfieldovim postupkom i (c) preklapanje *master* krivulja provodnosti stakala iz serije **35Na25V-PNb** dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja. Umetak: *super-master* krivulja provodnosti dobivena pomakom pojedinačnih *master* krivulja stakala s 20–25 % Nb_2O_5 duž x -osi s obzirom na referentnu *master* krivulju stakla **35Na-25V-25P-15Nb**.

U sljedećem koraku, pojedinačne *master* krivulje električne provodnosti superponirane su kako bi se istražio utjecaj sastava i strukture stakla na dinamiku nositelja naboja u seriji **35Na25V-PNb**. Stakla **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** izostavljena su iz analize jer ne zadovoljavaju kriterije skaliranja Summerfieldovim postupkom, dok su uzorci **35Na-25V-10P-30Nb** i **35Na-25V-5P-35Nb** izostavljeni zbog djelomične kristalizacije.

Kao što je prikazano na slici 54(c), pokušaj konstruiranja *super-master* krivulje provodnosti za stakla s $10\% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 25\%$ iz serije **35Na25V-PNb** pokazao se neuspješnim, te *master* krivulja za staklo **35Na-25V-30P-10Nb** posjeduje drugačiji oblik u usporedbi s *master* krivuljama ostalih triju stakala, koje imaju isti oblik. Međutim, dok se *master* krivulje provodnosti stakala **35Na-25V-25P-15Nb** i **35Na-25V-20P-20Nb** gotovo savršeno preklapaju, *master* krivulja za staklo **35Na-25V-15P-25Nb** pokazuje blagi pomak ulijevo duž x -osi te je potrebno koristiti dodatni faktor pomaka u iznosu od 0,02–0,07 kako bi se krivulje superponirale na zajedničku *super-master* krivulju (umetak u slici 54(c)).

Kao što je uočeno i u seriji **35Na10V-PNb**, rezultati skaliranja spektara električne provodnosti stakala iz serije **35Na25V-PNb** pokazuju snažnu korelaciju s trendom σ_{DC} te se oblik *master* krivulja mijenja zajedno s promjenama u σ_{DC} (poglavlje 4.3.3.2., slika 53(a)). Navedene promjene podudaraju se s prijelazom mehanizma električne vodljivosti iz miješanog ionsko-polaronskog u staklima s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 5 \%$ (*područje I*) do dominantno ionskog u staklima s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 10 \%$ (*područja II i III*).

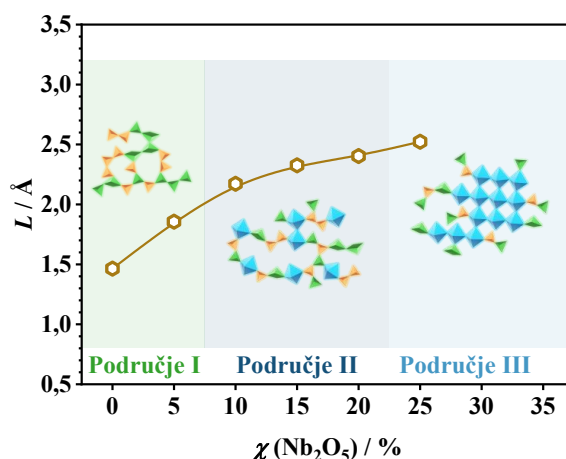
U slučaju prvih dvaju stakala, **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb**, doprinos oba tipa nositelja naboja (iona i polarona) je značajan, što se očituje nemogućnošću dobivanja njihovih *master* krivulja električne provodnosti. Nadalje, za staklo **35Na-25V-30P-10Nb**, koje pokazuje najveći pad σ_{DC} u odnosu na polazno staklo, uspješno je konstruirana *master* krivulja električne provodnosti, što implicira smanjenje doprinosa polaronske vodljivosti i povećanje utjecaja ionske vodljivosti kao prevladavajućeg mehanizma električne vodljivosti.

Master krivulja provodnosti stakla **35Na-25V-30P-10Nb** poprima drugačiji oblik u usporedbi s ostalim uspješno konstruiranim *master* krivuljama stakala sa $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 15\text{--}25 \%$, a uočena se promjena oblika može pripisati složenom utjecaju miješane Nb-V-P mreže kakav je opažen i u seriji **35Na10V-PNb** (poglavlje 4.2.2.2.). S druge strane, posljednja tri stakla iz serije **35Na25V-PNb** pokazuju slične vrijednosti σ_{DC} (poglavlje 4.3.3.2., slika 53(a)), što, uz savršeno preklapanje njihovih *master* krivulja električne provodnosti, ukazuje da posjeduju slično lokalno strukturno okruženje iona Na^+ .

Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti također su ispitana Sidebottomovim postupkom te su uspješno konstruirane *master* krivulje za sva stakla iz serije **35Na25V-PNb** (Dodatak, slika D8). Međutim, pojedinačne *master* krivulje stakala iz ove serije ne mogu se uspješno preklopiti, slično neuspješnom pokušaju konstrukcije *super-master* krivulje u slučaju Summerfieldovog postupka skaliranja. Naime, prethodno opisana promjena u obliku pojedinih *master* krivulja provodnosti dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja podrazumijeva da nije moguće konstruirati *super-master* krivulju, stoga dobiveno odstupanje ne iznenađuje.

Za seriju **35Na25V-PNb** također su izračunate vrijednosti Sidebottomove duljine, L , povezane s lokaliziranim gibanjem iona Na^+ na kratkim udaljenostima. Kao što se može uočiti na slici 55, L pokazuje strmi porast od 1,5–2,2 Å s dodatkom do 10 % Nb_2O_5 , dok je za stakla s $10 \% \leq \chi \leq 25 \%$ (*područja II i III*) porast blaži te doseže vrijednost od ~2,5 Å za staklo s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 25 \%$. Premda je teško korelirati opaženi trend sa trendom σ_{DC} zbog miješane ionsko-polaronske vodljivosti koja karakterizira stakla **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb**,

vrijedno je napomenuti da stakla iz *područja II* i *III*, koja imaju slične vrijednosti σ_{DC} , također postižu slične vrijednosti L . Ovo se može povezati s gotovo savršenim preklapanjem *master* krivulja provodnosti dobivenih Summerfieldovim skaliranjem uz primjenu minimalnog faktora pomaka, što dodatno potvrđuje slično lokalno strukturno okruženje iona Na^+ u ovim staklima.



Slika 55. Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o množinskom udjelu Nb_2O_5 za stakla iz serije **35Na25V-PNb**. Linija koja povezuje točke je vodilja za oko.

4.3.4. Utjecaj udjela V_2O_5 na svojstva stakala iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$

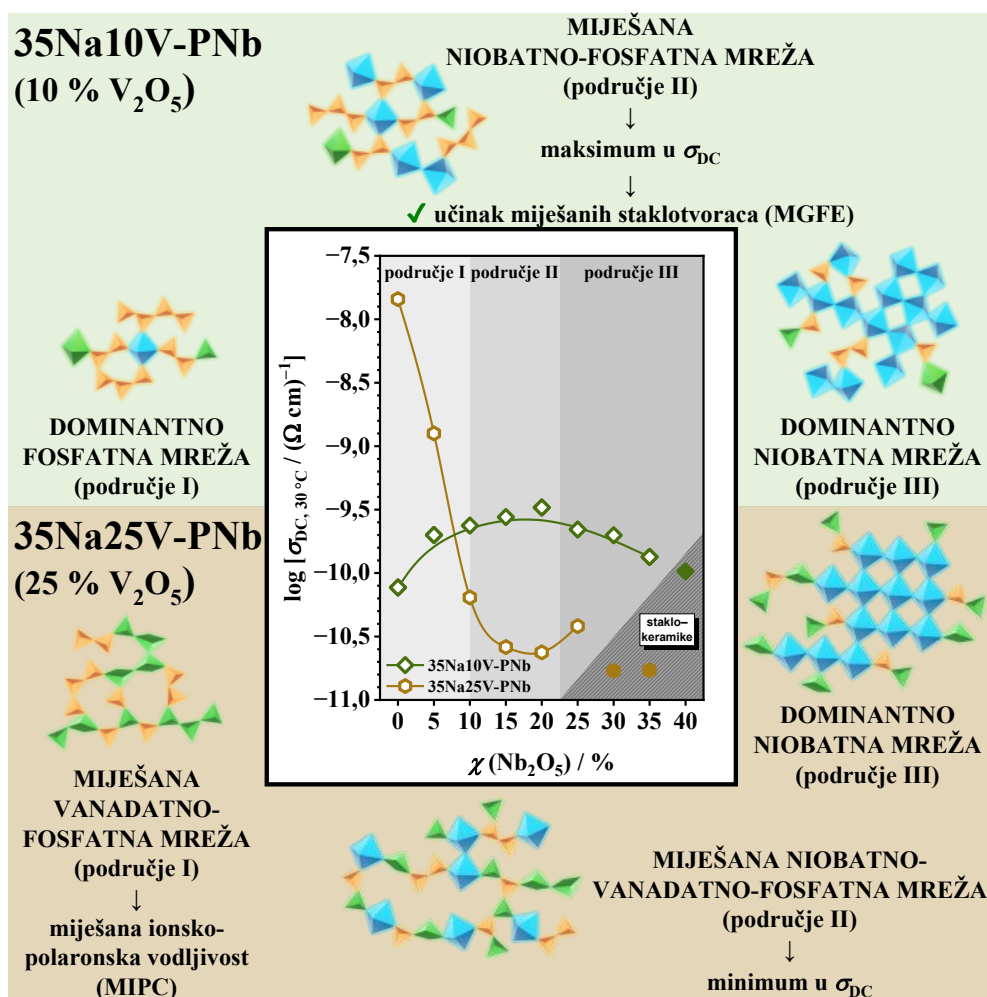
Kao što je spomenuto u prethodnim poglavljima, serija **35Na25V-PNb** ističe se jedinstvenim ponašanjem, razlikujući se od ostalih sustava alkalijskih niobatno-fosfatnih stakala u kojima Nb_2O_5 zamjenjuje P_2O_5 .^{32,67,69,73–75} Specifično ponašanje ove serije očituje se, ne samo u općim fizikalnim svojstvima (poglavlje 4.3.1.), već i u električnim svojstvima (poglavlje 4.3.3.), pri čemu V_M , T_g i σ_{DC} pokazuju nemonotone trendove, odražavajući strukturne promjene uzrokovane dodatkom Nb_2O_5 . Dok vrijednosti T_g i σ_{DC} padaju s dodatkom Nb_2O_5 , dosežući minimum za staklo s 20 % Nb_2O_5 , V_M pokazuje obrnuti trend, s maksimumom pri istom sastavu.

Uočeno je ponašanje intrigantno jer dodatak Nb_2O_5 alkalijskim fosfatnim staklima obično rezultira povećanjem T_g i smanjenjem V_M , što je povezano s nastankom kompaktne miješane Nb-P mreže.^{32,67,69,73–75} Osim toga, dodatak Nb_2O_5 obično poboljšava ionsku vodljivost zahvaljujući miješanoj Nb-P mreži koja olakšava prijenos alkalijskih iona.³⁰ Međutim, serija **35Na25V-PNb** odstupa od ovog obrasca, pokazujući nepovoljan utjecaj dodatka Nb_2O_5 na termička i električna svojstva. Ključna razlika u odnosu na ostale sustave alkalijskih niobatno-fosfatnih stakala jest visok množinski udio V_2O_5 ($\chi = 25 \%$), koji značajno utječe na svojstva ove serije.

Kako bi se dodatno razjasnio utjecaj udjela V_2O_5 , seriju **35Na25V-PNb** korisno je usporediti s prethodno opisanom serijom **35Na10V-PNb**. Budući da obje serije sadrže konstantne vrijednosti množinskih udjela Na_2O ($\chi = 35\%$) i V_2O_5 ($\chi = 10/25\%$), pri čemu Nb_2O_5 postupno zamjenjuje P_2O_5 , promjena udjela V_2O_5 omogućuje procjenu njegovog utjecaja na ispitivana svojstva. U seriji **35Na10V-PNb**, V_2O_5 je prisutan u relativno niskom množinskom udjelu i ima dvostruku ulogu, djelujući kao modifikator i staklotvorac. Međutim, dok su trendovi koje ova serija pokazuje u skladu s većinom alkalijskih niobatno-fosfatnih sustava opisanih u literaturi,^{32,67,69,73–75} serije **35Na25V-PNb**, koja sadrži veći množinski udio V_2O_5 , pokazuje upravo suprotno ponašanje.

Dodatak Nb_2O_5 pokazuje različit utjecaj na trend V_M u dvjema serijama, što se može pripisati strukturnim modifikacijama uzrokovanim njegovom ugradnjom. U seriji **35Na10V-PNb**, Nb_2O_5 doprinosi nastajanju kompaktnije strukture, što se očituje padajućim trendom V_M (poglavlje 4.2.1., slika 29(a)), a potvrđuju ga i rezultati vibracijske spektroskopije, koji ukazuju na prijelaz strukture iz dominantno fosfatne mreže ($\chi(Nb_2O_5) \leq 5\%$, *područje I*), preko miješane Nb-P mreže ($10\% \leq \chi(Nb_2O_5) \leq 20\%$, *područje II*) do dominantno niobatne mreže ($\chi(Nb_2O_5) \geq 25\%$, *područje III*). Suprotno tome, u seriji **35Na25V-PNb**, dodatak Nb_2O_5 narušava miješanu V-P mrežu polaznih stakala, što rezultira rastućim trendom V_M . Premda rezultati vibracijske spektroskopije pokazuju sličnosti između serija **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb**, treba istaknuti značajnu razliku u strukturi polaznih stakala, pri čemu stakla iz *područja I* ($\chi \leq 5$) serije **35Na25V-PNb** posjeduju miješanu V-P mrežu. Povećanjem udjela Nb_2O_5 , spektrima dominiraju vrpce koje opisuju jedinice NbO_6 međusobno povezane u lance putem veza Nb–O–Nb (*područje II*), dok pri višim udjelima jedinice NbO_6 klasteriraju tvoreći dominantno niobatnu mrežu (*područje III*).

Udio V_2O_5 također značajno utječe na mehanizam električne vodljivosti, a na slici 56 shematski je prikazan utjecaj sastava i strukturnih značajki na električnu provodnost i mehanizam električne vodljivosti u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb**.



Slika 56. Ovisnost istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C o množinskom udjelu Nb₂O₅ u serijama 35Na10V-PNb i 35Na25V-PNb. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

U seriji **35Na10V-PNb**, pri množinskom udjelu od 10 %, vanadijevi ioni ne doprinose aktivno električnoj provodnosti te je mehanizam električne vodljivosti isključivo ionski. Nemonotoni trendovi σ_{DC} i E_{DC} u ovoj seriji pripisani su MGFE, odnosno povoljnom utjecaju miješane Nb-P mreže na transport iona Na⁺. S druge strane, u seriji **35Na25V-PNb**, zamjena P₂O₅ s Nb₂O₅ rezultira smanjenjem σ_{DC} . Pritom prva dva uzorka iz ove serije pokazuju MIPC zbog značajne količine ionskih ($\chi(\text{Na}_2\text{O}) = 35\%$) i polaronskih ($\chi(\text{V}_2\text{O}_5) = 25\%$) nositelja naboja. Međutim, dodatkom Nb₂O₅ polaronski doprinos opada, a mehanizam električne vodljivosti prelazi u dominantno ionski zbog smanjenja broja redoks parova V⁵⁺–V⁴⁺ i narušavanja miješane V-P mreže, što narušava puteve pogodne za skok elektrona.

4.4. Serije 35Na-PNb, 35Na10Zn-PNb i 35Na10Al-PNb

Niobijev(V) oksid je intermedijerni oksid čiji dodatak binarnim alkalijskim fosfatnim staklima značajno poboljšava kemijsku i termičku stabilnost zahvaljujući miješanim vezama P–O–Nb. Osim toga, njegov dodatak rezultira značajnim povećanjem ionske vodljivosti,^{29–32} slično ponašanju uočenom u klasičnim MGFE sustavima. Međutim, sustavna istraživanja električnih svojstava stakala iz *jednostavnog* sustava Na₂O–P₂O₅–Nb₂O₅ i dalje su ograničena, a MGFE u ovim sustavima nije u potpunosti razjašnjen. Stoga je u ovom poglavlju istražen utjecaj postupne zamjene P₂O₅ s Nb₂O₅ na strukturna, termička i električna svojstva stakala iz ternarne serije **35Na-PNb**, u kojoj je množinski udio Na₂O držan konstantnim (35 %).

Uz to, još jedan učinkovit pristup za poboljšanje svojstava alkalijskih fosfatnih stakala je dodatak intermedijernih oksida poput ZnO^{112–117} i Al₂O₃.^{102–111} Već pri niskim množinskim udjelima (do 10 %), ovi oksidi mogu značajno poboljšati kemijsku i termičku stabilnost. Osobito se ističe utjecaj dodatka Al₂O₃ na povećanje ionske vodljivosti stvaranjem pogodnih vodljivih puteva za transport iona Na⁺ unutar miješane aluminatno-fosfatne mreže.^{102,103} S ciljem istraživanja utjecaja dodatka drugog manjinskog oksida, kao i vrste intermedijernog oksida na strukturna, termička i električna svojstva, dodatno su pripravljene kvaterne serije **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**, s konstantnim množinski udjelom ZnO, odnosno Al₂O₃ (10 %), te su uspoređene s ternarnom serijom **35Na-PNb**.

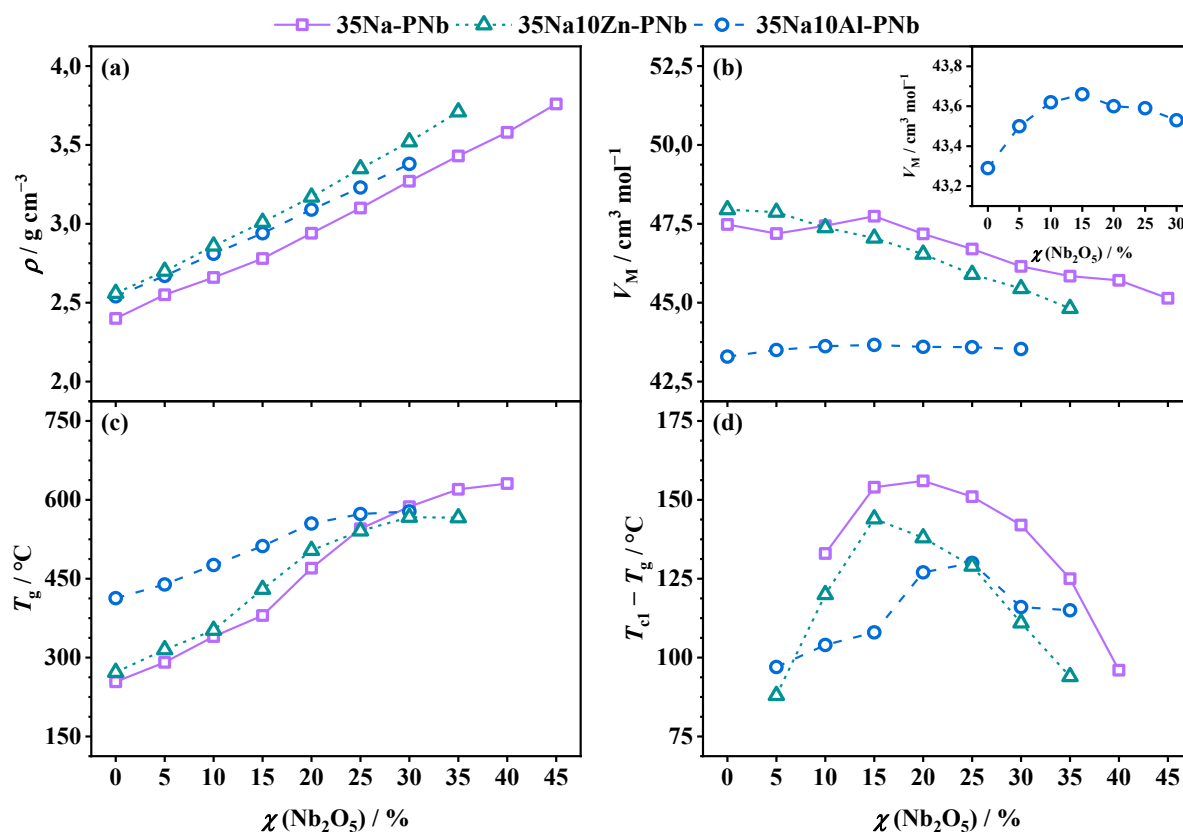
4.4.1. Opća fizikalna svojstva – gustoća, molarni volumen i termička svojstva

Ovisnost ρ i V_M , o množinskom udjelu Nb₂O₅ u trima serijama **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** prikazana je na slikama 57(a,b), a njihove vrijednosti dane su u tablicama 17–19. Izmjerene vrijednosti u skladu su s onima prethodno dokumentiranim za stakla iz sustava Na₂O–P₂O₅–Nb₂O₅.^{29,32,65,67,69,73–75}

Linearni porast ρ zamijećen pri dodatku Nb₂O₅ u sve tri serije rezultat je povećanja prosječne molarne mase stakala izazvane zamjenom P₂O₅ (141.943 g mol^{–1}) s Nb₂O₅, koji ima veću molarnu masu (265.81 g mol^{–1}), kao što je detaljno objašnjeno u poglavljima 4.2.1. i 4.3.1. S druge strane, promjene u V_M pod snažnim su utjecajem strukturnih značajki stakala, a utjecaj dodatka Nb₂O₅ u ternarnoj seriji **35Na-PNb** jasno potvrđuje ovu povezanost.

Naime, dodatak od 5–15 % Nb₂O₅ u ovoj seriji uzrokuje blagi porast V_M , što upućuje da se niobij isprva ugrađuje u strukturu stakla u obliku izoliranih voluminoznih jedinica NbO₆, što rezultira „*otvorenijom*“ strukturom.²⁷⁰ Navedeno je u skladu s literaturnim podacima koji pokazuju da pri manjim udjelima Nb₂O₅ djeluje kao modifikator.⁷⁶

Međutim, iznad 15 % Nb_2O_5 , V_M pokazuje padajući trend, što ukazuje na umrežavanje jedinica PO_4 i NbO_6 putem miješanih veza P–O–Nb, pri čemu nastaje kompaktna miješana Nb–P mreža.^{32,73,75} Navedeno potvrđuje da Nb_2O_5 pri većim udjelima poprima ulogu staklotvorca. S daljnjim povećanjem udjela Nb_2O_5 , V_M nastavlja padati zbog sklonosti jedinica NbO_6 klasteriranju, što rezultira nastankom dominantno niobatne mreže.



Slika 57. (a) Ovisnost gustoće, ρ , (b) molarog volumena, V_M , (c) staklišta, T_g , i (d) parametra termičke stabilnosti, $T_{c1} - T_g$, o množinskom udjelu Nb_2O_5 , za uzorke iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Tablica 17. Vrijednosti omjera O/P, gustoće, ρ , molarog volumena, V_M , staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{c1} , za uzorke iz serije **35Na-PNb**

Uzorak	O/P	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$V_M / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$
35Na-65P	2,77	2,40	47,48	254	-
35Na-60P-5Nb	3,00	2,55	47,19	291	-
35Na-55P-10Nb	3,27	2,66	47,44	340	473
35Na-50P-15Nb	3,60	2,78	47,74	380	534
35Na-45P-20Nb	4,00	2,94	47,18	470	626
35Na-40P-25Nb	4,50	3,10	46,70	545	696
35Na-35P-30Nb	5,14	3,27	46,15	587	729
35Na-30P-35Nb	6,00	3,43	45,84	620	745
35Na-25P-40Nb	7,20	3,58	45,71	631	727
35Na-20P-45Nb	9,00	3,76	45,14	645	725

Tablica 18. Vrijednosti omjera O/P, gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M , staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{c1} , za uzorke iz serije **35Na10Zn-PNb**

Uzorak	O/P	ρ / g cm ⁻³	V_M / cm ³ mol ⁻¹	T_g / °C	T_{c1} / °C
35Na-10Zn-55P	2,91	2,56	47,95	272	-
35Na-10Zn-50P-5Nb	3,20	2,70	47,87	315	403
35Na-10Zn-45P-10Nb	3,56	2,86	47,38	352	472
35Na-10Zn-40P-15Nb	4,00	3,01	47,05	430	574
35Na-10Zn-35P-20Nb	4,57	3,17	46,54	504	641
35Na-10Zn-30P-25Nb	5,33	3,35	45,90	541	669
35Na-10Zn-25P-30Nb	6,40	3,52	45,45	567	679
35Na-10Zn-20P-35Nb	8,00	3,71	44,82	566	659
35Na-10Zn-15P-40Nb	-	3,93	-	-	-

Tablica 19. Vrijednosti omjera O/P, gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M , staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{c1} , za uzorke iz serije **35Na10Al-PNb**

Uzorak	O/P	ρ / g cm ⁻³	V_M / cm ³ mol ⁻¹	T_g / °C	T_{c1} / °C
35Na-10Al-55P	3,09	2,54	43,29	413	510
35Na-10Al-50P-5Nb	3,40	2,67	43,50	439	543
35Na-10Al-45P-10Nb	3,78	2,81	43,62	476	580
35Na-10Al-40P-15Nb	4,25	2,94	43,66	512	639
35Na-10Al-35P-20Nb	4,86	3,09	43,60	555	685
35Na-10Al-30P-25Nb	5,67	3,23	43,59	573	689
35Na-10Al-25P-30Nb	6,80	3,38	43,53	578	692
35Na-10Al-20P-35Nb	-	3,53	-	-	-

Serije **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** pokazuju ponašanje slično onome ternarne serije **35Na-PNb**, no treba istaknuti da stakla iz ovih dviju serija bilježe niže vrijednosti V_M , što upućuje na ostvarivanje miješanih veza P–O–Zn odnosno P–O–Al. Dodatak Al₂O₃ u seriji **35Na10Al-PNb** pritom dovodi do značajnog pada vrijednosti V_M , što je povezano s nastankom kompaktne miješane aluminatno-fosfatne (Al-P) mreže, dok dodatak ZnO u seriji **35Na10Zn-PNb** nema tako snažan utjecaj, pa ova stakla postižu vrijednosti bliske onima analognih stakala iz serije **35Na-PNb**.

Premda dodatak Nb₂O₅ u seriji **35Na10Al-PNb** ima slabiji utjecaj na promjene vrijednosti V_M , uvećani prikaz (umetak u slici 57(b)) ukazuje na prijelaz uloge Nb₂O₅ iz modifikatora u staklotvorca, slično kao u ternarnoj seriji **35Na-PNb**, što se očituje prvotnim porastom V_M do 15 % Nb₂O₅, a potom padom vrijednosti V_M , dok u seriji **35Na10Zn-PNb** taj prijelaz izostaje.

Treba napomenuti da na uočeni trend V_M u seriji **35Na10Al-PNb** također može utjecati promjena koordinacije iona Al³⁺ unutar poliedara AlO_x, od dominantno $x = 6$ u polaznom staklu **35Na-10Al-55P**, preko miješane $x = 4, 5, 6$ u staklu gdje je $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 10$ %, u dominantno $x = 4$ za stakla gdje je $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 20$ %, što je detaljno opisano u poglavlju 4.4.2.3.

Osim toga, vrijedi napomenuti da dodatak intermedijernih oksida Al_2O_3 i ZnO rezultira višim vrijednostima ρ u usporedbi sa serijom **35Na-PNb**, što dodatno potvrđuje njihovu ugradnju u fosfatnu mrežu i nastajanje kompaktne strukture.

Rezultati termičke karakterizacije uzoraka iz triju serija prikazani su na slici D10 u Dodatku, a vrijednosti T_g i parametra $T_{c1} - T_g$ dane su u tablicama 17-19, dok slike 57(c,d) prikazuju njihovu ovisnost o množinskom udjelu Nb_2O_5 . Dane vrijednosti u skladu su s onima navedenima u literaturi za stakla sličnih sastava iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$.^{29,32,67,69,73–75}

U sve tri serije, T_g naglo raste s dodatkom Nb_2O_5 (slika 57(c)), do 30 % u seriji **35Na-65P**, 25 % u seriji **35Na10Zn-PNb** i 20 % u seriji **35Na10Al-PNb**, kao rezultat nastajanja kompaktne miješane Nb-P mreže u kojoj snažnije veze Nb–O zamjenjuju slabije veze P–O. Međutim, iznad navedenih udjela Nb_2O_5 , porast T_g usporava, poprimajući ustaljene vrijednosti.

Vrijedi istaknuti da već sam dodatak 10 % Al_2O_3 u polaznom staklu **35Na-10Al-55P** rezultira značajnim povećanjem vrijednosti T_g za ~ 160 °C u odnosu na binarno staklo **35Na-65P**. Uočeni se porast može pripisati većem stupnju umrežavanja staklene mreže uslijed ugradnje jedinica AlO_6 u fosfatnu mrežu putem miješanih veza P–O–Al te većoj jakosti veza Al–O (511 kJ mol^{-1}).²³⁹

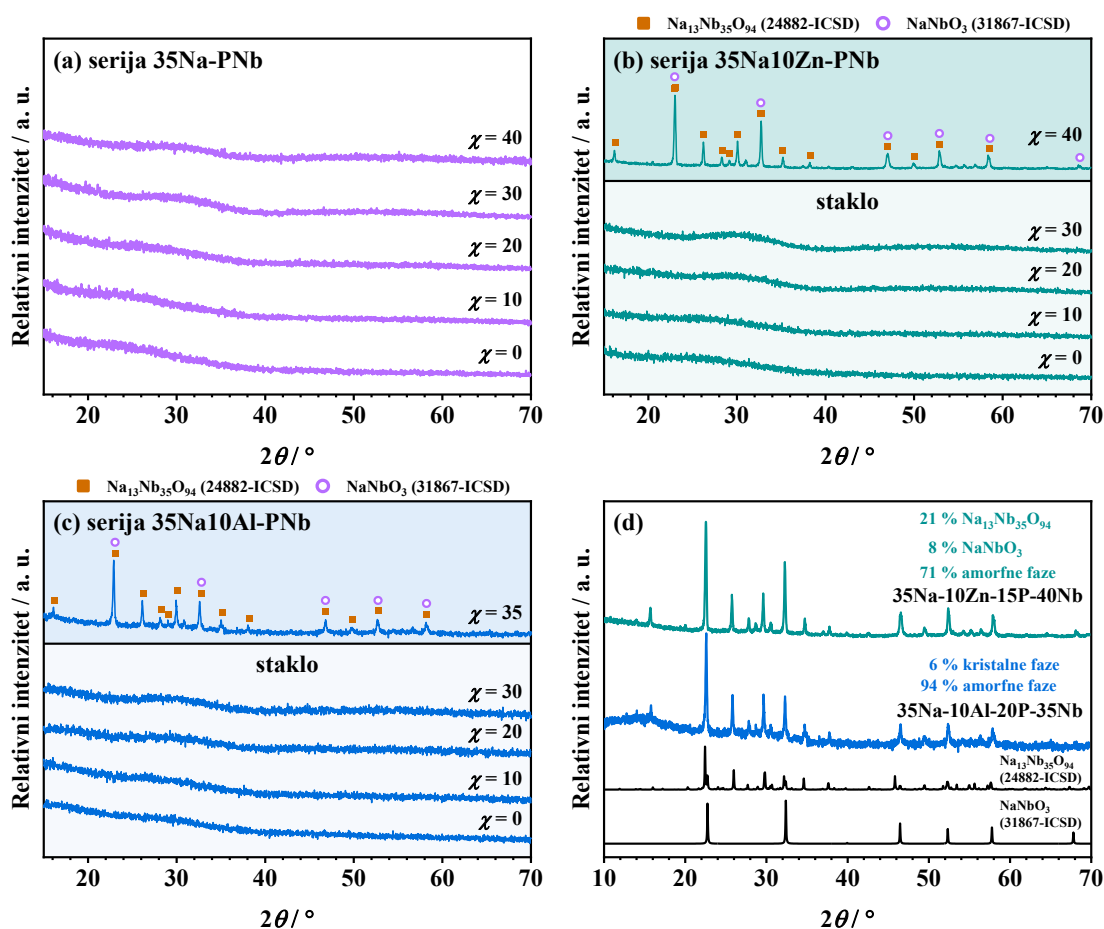
Za razliku od Al_2O_3 , dodatak ZnO nema tako snažan utjecaj, te stakla iz serije **35Na10Zn-PNb** pokazuju vrijednosti T_g bliske onima analognih stakala iz serije **35Na-PNb**. Međutim, pri višim udjelima Nb_2O_5 ($\chi > 25$ %), stakla koja sadrže ZnO pokazuju nešto niže vrijednosti u usporedbi s analognim staklima iz serije **35Na-PNb**, što se može pripisati znatno slabijoj jakosti veze Zn–O (159 kJ mol^{-1})²³⁹ u odnosu na veze P–O i Nb–O. Nadalje, u sve tri serije, termička stabilnost pokazuje nelinearni trend, a stakla koja sadrže ~ 20 % Nb_2O_5 pokazuju najbolja termička svojstva (slika 57(d)).

4.4.2. Strukturna svojstva

U ovom poglavlju opisana su strukturna svojstva uzoraka iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**. Metodom PXRD potvrđen je amorfni karakter stakala, dok su djelomično kristalizirani uzorci staklo-keramika analizirani kvalitativno i kvantitativno. Morfologija i elementarni sastav staklo-keramika ispitani su metodom SEM-EDS. Strukturne promjene izazvane postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 analizirane su Ramanovom i IR spektroskopijom, čime su identificirani strukturni motivi koji prevladavaju u staklenoj mreži, način ugradnje niobijevih poliedara te stupanj polimerizacije fosfatne mreže. Stakla iz serije **35Na10Al-PNb** dodatno su okarakterizirana MAS NMR tehnikom.

4.4.2.1. PXRD i SEM-EDS

PXRD analizom uzoraka iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** potvrđen je amorfni karakter priređenih stakala, što se očituje izostankom difrakcijskih linija te prisutnošću karakterističnog amornog *halo* u rasponu 2θ od 20° do 40° (slike 58(a-c)). Time je potvrđena uspješna priprava stakala u širokom rasponu sastava, pri čemu GFR iznosi: $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}45\%$ za seriju **35Na-PNb**, $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}35\%$ za seriju **35Na10Zn-PNb** i $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}30\%$ u seriji **35Na10Al-PNb**. Međutim, u serijama **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** dolazi do djelomične kristalizacije iznad granice GFR, što rezultira nastankom staklo-keramika.



Slika 58. Difraktogrami uzoraka iz serija (a) **35Na-PNb**, (b) **35Na10Zn-PNb** i (c) **35Na10Al-PNb**, (d) usporedba difraktograma staklo-keramika **35Na-10Zn-15P-40Nb** i **35Na-10Al-20P-35Nb** s difraktogramima izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ i NaNbO_3 .

Pretragom baze podataka ICSD²²⁴ provedena je kvalitativna analiza staklo-keramika **35Na-10Zn-15P-40Nb** i **35Na-10Al-20P-35Nb**, te je utvrđeno da obje staklo-keramike sadrže dvije kristalne faze, $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ (24882-ICSD)²⁴⁰ i NaNbO_3 (31867-ICSD)²⁷¹ (slika 58(d)). Rietveldovom metodom utočnjavanja dodatno je provedena kvantitativna analiza te je utvrđeno

da staklo-keramika **35Na-10Zn-15P-40Nb** sadrži 71 % amorfne faze, 21 % kristalne faze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_3\text{O}_9$ i 8 % kristalne faze NaNbO_3 , odnosno stupanj kristalnosti iznosi 29 %. U staklo-keramici **35Na-10Al-20P-35Nb**, stupanj kristalnosti znatno je manji te iznosi 6 %, pri čemu omjer dviju kristalnih faza, $\text{Na}_{13}\text{Nb}_3\text{O}_9$ i NaNbO_3 , iznosi 95 : 5 %.

SEM-EDS metodom stečen je uvid u morfologiju i elementarni sastav dobivenih staklo-keramika, a rezultati su prikazani na slikama D11,12 u Dodatku. SEM mikrografije staklo-keramika **35Na-10Zn-15P-40Nb** i **35Na-10Al-20P-35Nb** pokazuju područja s različitim mikrostrukturnim karakteristikama koja odgovaraju amorfnoj i kristalnoj fazi. Kristalna zrna ravnomjerno su raspodijeljena u amorfnoj staklenoj matrici, a promjeri zrna iznose od ~ 1 do $\sim 4 \mu\text{m}$ za staklo-keramiku **35Na-10Zn-15P-40Nb** (Dodatak, slika D11) odnosno od $\sim 200 \text{ nm}$ do $2 \mu\text{m}$ za staklo-keramiku **35Na-10Al-20P-35Nb** (Dodatak, slika D12). U EDS elementnim mapama prikazanim na slikama D11,12(b-e) u Dodatku ističu se područja bogata elementima Na, Nb i O, koji su koncentrirani u području kristalnih zrna, što upućuje na prisutnost kristalnih faza $\text{Na}_{13}\text{Nb}_3\text{O}_9$ i NaNbO_3 , dok su elementi P i Zn odnosno Al ravnomjerno raspoređeni po amorfnoj matrici, a na površini kristalnih zrna prisutni su samo u tragovima.

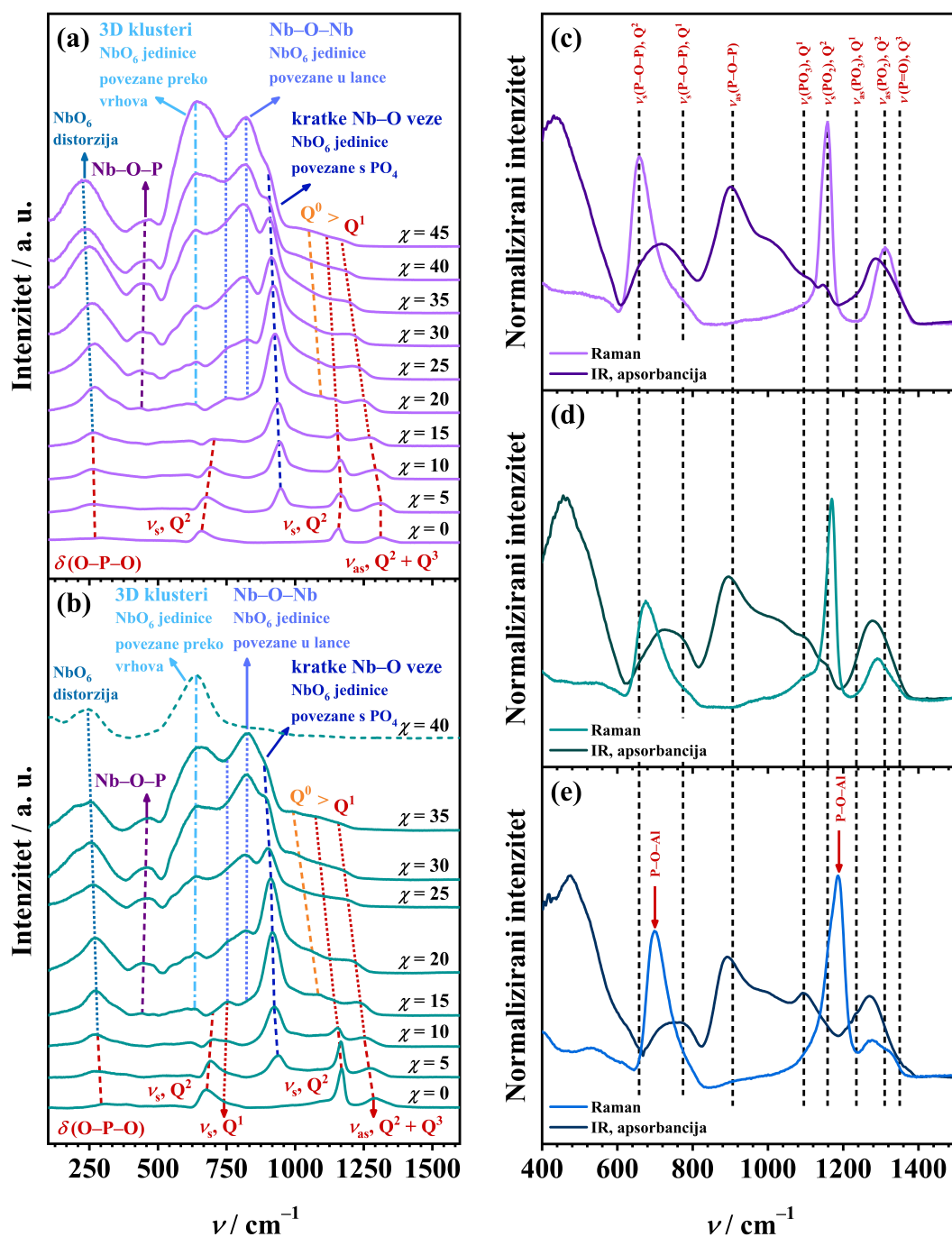
4.4.2.2. Vibracijska spektroskopija

U Ramanovim i IR spektrima uzoraka iz serija **35Na-PNb** (slika 59(a)), **35Na10Zn-PNb** (slika 59(b)) i **35Na10Al-PNb** (Dodatak, slika D13) uočava se evolucija spektara s porastom udjela Nb_2O_5 , koja je povezana s transformacijom staklene mreže iz dominantno fosfatne (*područje I*), preko miješane Nb-P (*područje II*), do dominantno niobatne (*područje III*).

Utjecaj ugradnje niobija u fosfatnu mrežu posebno je izražen u spektrima ternarne serije **35Na-PNb** (slika 59(a)). Počevši od binarnog stakla **35Na-65P**, vrpce u Ramanovim i IR spektrima ukazuju na strukturu koja se sastoji od dugih metafosfatnih lanaca (Q^2), umreženih jedinicama Q^3 , što je očekivano s obzirom na omjer O/P od 2,77.

Ramanove spektre karakteriziraju uske vrpce simetričnog istezanja fosfatnih vrsta, dok IR spektrima dominiraju široke vrpce povezane s vibracijama savijanja i asimetričnog istezanja fosfatnih jedinica. Ova razlika posebno dolazi do izražaja u binarnom staklu **35Na-65P** (slika 59(c)), gdje dvije najintenzivnije vrpce u Ramanovom spektru pripadaju vibracijama simetričnog istezanja BO i NBO u jedinicama Q^2 , dok u IR spektru prevladavaju vrpce koje odgovaraju vibracijama deformacije PO_4 tetraedara i asimetričnog istezanja BO.

Dodatkom 5 % Nb_2O_5 , Ramanovim spektrom dominira vrpca pri $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$, ukazujući da se niobij prvotno ugrađuje u fosfatnu mrežu u obliku izoliranih oktaedara NbO_6 okruženih susjednim jedinicama PO_4 . Ova je vrpca najizraženija za stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 15 \%$, što je u skladu s prethodno opaženim trendom V_M (poglavlje 4.4.1., slika 57(b)), dodatno potvrđujući da Nb_2O_5 u ovom rasponu sastava ima ulogu modifikatora.



Slika 59. Ramanovi spektri uzoraka iz serija (a) 35Na-PNb i (b) 35Na10Zn-PNb i usporedba Ramanovih i IR spektara stakala (c) 35Na-65P, (d) 35Na-10Zn-55P i (e) 35Na-10Al-55P.

Kako udio Nb_2O_5 raste, u staklima s $\chi \geq 20$ %, nastaje miješana Nb-P mreža, što se očituje rastućim intenzitetom vrpce pri $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ koja odgovara vibraciji veze P–O–Nb. Uz indicacije miješane Nb-P mreže, pojavljuju se i nove vrpce koje odgovaraju međusobno povezanim jedinicama NbO_6 . S daljnjim povećanjem udjela Nb_2O_5 , staklenom mrežom sve više dominiraju jedinice NbO_6 povezane u lance putem veza Nb–O–Nb, što se očituje u rastućim intenzitetom vrpce pri $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$, koja postaje najistaknutija značajka u spektrima stakala s više od 30 % Nb_2O_5 . Također, intenzitet vrpce pri $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$, koja označava 3D mrežu jedinica NbO_6 , postojano raste s povećanjem udjela Nb_2O_5 , te postaje dominantan u staklima bogatima niobijem zbog izražene sklonosti niobatnih jedinica klasteriranju.

Na temelju prevladavajućih strukturnih motiva, stakla iz serije **35Na-PNb** mogu se podijeliti u tri skupine prema sastavu: stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 15$ % posjeduju dominantno fosfatnu mrežu (*područje I*), dok miješana Nb-P mreža (*područje II*) nastaje za stakla s $20 \% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 30$ %, a stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 35$ % posjeduju dominantno niobatnu mrežu (*područje III*).

Dodatak Nb_2O_5 u serijama **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** rezultira sličnom evolucijom spektara kakva je zabilježena u seriji **35Na-PNb**. Postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 struktura staklene mreže u ovim dvjema serijama također prelazi iz (i) dominantno fosfatne mreže ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 10$ %, *područje I*), preko (ii) miješane Nb-P mreže ($15 \% \leq \chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 25$ %, *područje II*), do (iii) dominantno niobatne mreže ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 30$ %, *područje III*).

Pritom treba istaknuti da su prijelazi između različitih tipova staklenih mreža u ovim dvjema serijama pomaknuti prema nižim vrijednostima množinskog udjela Nb_2O_5 u odnosu na ternarnu seriju **35Na-PNb**, slično kao što je opaženo kod serija **35Na10V-PNb** (poglavljje 4.2.2.2.) i **35Na25V-PNb** (poglavljje 4.3.2.2.). I u ovom slučaju, ranija pojava miješane Nb-P mreže odnosno dominantno niobatne mreže, može se pripisati utjecaju dodatka drugog manjinskog oksida (10 % $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), odnosno posljedičnom smanjenju množinskog udjela klasičnog staklotvorca P_2O_5 .

Štoviše, već sam dodatak intermedijernih oksida ZnO i Al_2O_3 ima značajan utjecaj na strukturu stakala, što je jasno vidljivo iz vibracijskih spektra polaznih stakala **35Na-10Al-55P** i **35Na-10Zn-55P** (slike 59(d,e)). Struktura ovih stakala slična je binarnom staklu **35Na-65P**, a dominantno se sastoji od jedinica Q^3 i Q^2 , pri čemu prevladavaju jedinice Q^2 , što je u skladu s omjerima O/P od 3,09 i 2,91 (slike 59(c-e)). Međutim, prisutnost vrpce slabijih intenziteta pri $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$ ukazuje na mali udio jedinica Q^1 , koje nastaju kao rezultat depolimerizacije fosfatne mreže uslijed dodatka 10 % ZnO odnosno Al_2O_3 .

Iako su razlike u vibracijskim spektrima ovih dvaju stakala suptilne, one jasno ukazuju na različite načine ugradnje aluminija i cinka u fosfatnu mrežu. Najveća razlika očituje se u Ramanovom spektru stakla **35Na-10Al-55P**, gdje dolazi do pomaka vrpce koje odgovaraju simetričnom istezanju BO i NBO u jedinicama Q^2 prema višim vrijednostima valnih brojeva, što upućuje na snažnu interakciju iona Al^{3+} s fosfatnom mrežom, pri čemu nastaju miješane veze P–O–Al.^{102,103,108,111}

Nadalje, snažniji intenzitet vrpce jedinica Q^1 u Ramanovom spektru stakla **35Na-10Al-55P** u skladu je s većim O/P omjerom ovog stakla, te potvrđuje da dodatak Al_2O_3 uzrokuje veći stupanj depolimerizacije fosfatne mreže u usporedbi sa ZnO. Međutim, jači intenzitet vibracija simetričnog istezanja veza P–O–P u Ramanovom spektru stakla **35Na-10Al-55P** upućuje na veći stupanj umrežavanja u usporedbi sa staklom **35Na-10Zn-55P**. Ovo je u skladu sa znatno nižom vrijednošću V_M stakla **35Na-10Al-55P** u usporedbi s binarnim staklom **35Na-65P** te ukazuje na nastajanje kompaktne miješane Al-P mreže u seriji **35Na10Al-PNb**.

Pri manjim množinskim udjelima Al_2O_3/ZnO (~10 %), i aluminij i cink ugrađuju se u fosfatnu mrežu u obliku oktaedara, djelujući kao modifikatori staklene mreže.^{102–104,106–117} No, veći stupanj umreženosti Al-P mreže u seriji **35Na10Al-PNb** u usporedbi sa serijom **35Na10Zn-PNb** može se objasniti većim brojem iona Al^{3+} u odnosu na ione Zn^{2+} te razlikama u načinu njihove ugradnje u fosfatnu mrežu.

Budući da Al_2O_3 sadrži dva atoma Al, za razliku od ZnO koji sadrži samo jedan atom Zn, dodatkom istog množinskog udjela Al_2O_3 odnosno ZnO u sastav stakla unosi se dvostruko više iona Al^{3+} u odnosu na ione Zn^{2+} . Posljedično, aluminatne jedinice ostvaruju veći broj veza P–O–Al. Osim toga, veći formalni naboj i manji ionski polumjer iona Al^{3+} (67,5 pm u AlO_6) u usporedbi s ionima Zn^{2+} (88,0 pm u ZnO_6), omogućuje fosfatnim jedinicama da se međusobno približe doprinoseći nastanku kompaktne miješane Al-P mreže.

Uz to, MD simulacije pokazuju da jedinice AlO_x u staklima iz sustava $Na_2O-P_2O_5-Al_2O_3$ tvore različite strukturne motive s jedinicama Q^2 i Q^1 .^{103,108,111} Suprotno tome, istraživanja strukture stakala iz sustava $Na_2O-P_2O_5-ZnO$ ukazuju da dodatak ZnO rezultira depolimerizacijom jedinica Q^2 , pri čemu se jedinice ZnO_6 ugrađuju na kraju lanaca.^{114–116}

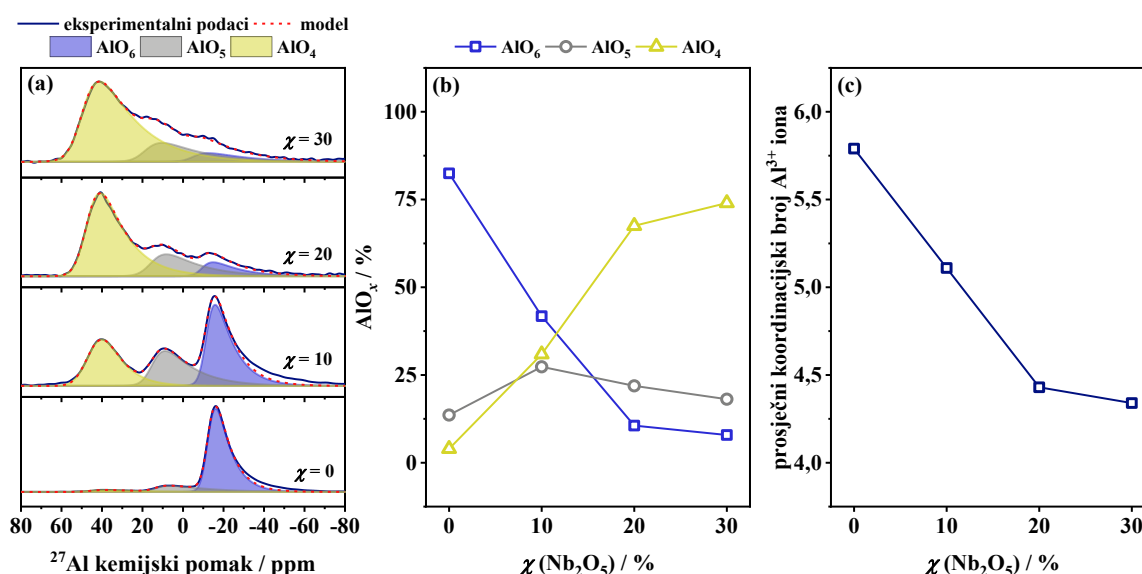
4.4.2.3. MAS NMR

Kako bi se dodatno istražila struktura stakala iz serije **35Na10Al-PNb**, provedena je analiza MAS NMR tehnikom. Primjenom 1D (^{31}P , ^{27}Al) MAS NMR tehnike mjerenja, napredne korelacijske 2D MAS NMR tehnike $^{27}Al(^{31}P)$ D-HMQC te $^{23}Na(^{31}P)$ i $^{27}Al(^{31}P)$ REDOR

eksperimentima, stečen je detaljan uvid u lokalnu strukturu i interakcije između različitih strukturnih jedinica.

1D ^{27}Al MAS NMR eksperimentima istraženo je u kojoj se koordinaciji poliedri aluminija tj. jedinice AlO_x ugrađuju u strukturu stakala iz serije **35Na10Al-PNb** (slika 60). Dekompozicija 1D ^{27}Al MAS NMR spektra polaznog stakla **35Na-10Al-55P** ukazuje da se ioni Al^{3+} dominantno nalaze u obliku jedinica AlO_6 , što ukazuje na ulogu Al_2O_3 kao modifikatora staklene mreže. Dodatkom 10 % Nb_2O_5 dolazi do promjene koordinacije te su ioni Al^{3+} također prisutni u obliku jedinica AlO_5 i AlO_4 , pri čemu jedinice AlO_6 ostaju najzastupljenije. Međutim, pri višim udjelima Nb_2O_5 ($\chi \geq 20$ %), aluminatne jedinice se dominantno nalaze u staklenoj mreži u obliku jedinica AlO_4 , koje djeluju kao staklotvorci.

Promjena relativnih udjela poliedara AlO_x ($x = 4, 5, 6$) uzrokovana postupnim porastom množinskog udjela Nb_2O_5 (slika 60(b)) rezultira promjenom prosječnog koordinacijskog broja iona Al^{3+} u rasponu od 5,79–4,34. Ova promjena može se pripisati utjecaju ugradnje iona Nb^{5+} , koji teže ostvarivanju oktaedarske koordinacije, smanjujući broj dostupnih atoma kisika koji mogu sudjelovati u vezi Al–O.



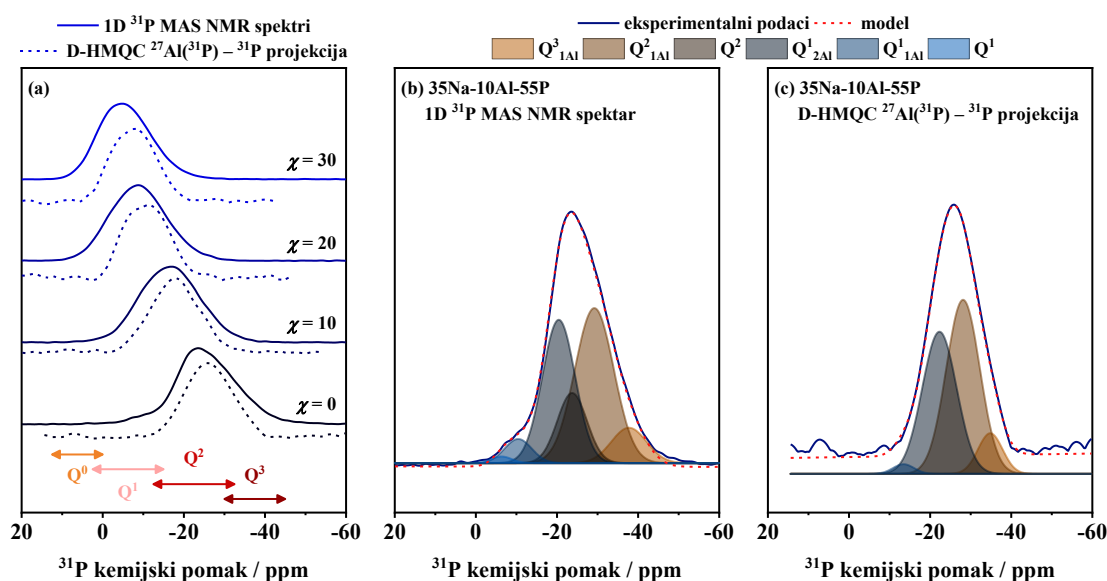
Slika 60. (a) Dekompozicija 1D ^{27}Al MAS NMR spektara uzoraka iz serije **35Na10Al-PNb**, ovisnost (b) relativnih udjela poliedara AlO_x ($x = 4, 5, 6$) i (c) prosječnog koordinacijskog broja iona Al^{3+} o množinskom udjelu Nb_2O_5 . Linije koje povezuju točke na slikama (b,c) su vodilja za oko.

1D ^{31}P MAS NMR eksperimentima dobiven je uvid u fosfatni dio staklene mreže, te prikupljeni spektri ukazuju na depolimerizaciju fosfatne mreže s povećanjem udjela Nb_2O_5 (slika 61(a)), slično kao što je uočeno u vibracijskim spektrima u prethodnom poglavlju. Treba istaknuti da 1D ^{31}P spektri ne sadrže samo informacije o čistim fosfatnim jedinicama

Q^n (Q^3 , Q^2 , Q^1 i Q^0), već i o različitim miješanim jedinicama $Q^n_{mAl/Nb}$, gdje n označava ukupan broj BO u vezama P–O–P, a m označava broj BO u miješanim vezama P–O–Al/Nb. Međutim, kako bi se mogla provesti dekompozicija ovih spektara i odrediti relativni udio svih vrsta fosfatnih jedinica koje sudjeluju u izgradnji miješane aluminatno/niobatno-fosfatne mreže, potrebno je primijeniti napredne korelacijske 2D MAS NMR tehnike.

Zbog ograničenja instrumenta u analizi izotopa ^{93}Nb , koji je kvadrupolna jezgra s nuklearnim spinom $I = 9/2$, MAS NMR eksperimenti su usmjereni na proučavanje izotopa ^{31}P ($I = 1/2$) i ^{27}Al ($I = 5/2$). Različite vrste miješanih jedinica Q^n_{mAl} (Q^3_{1Al} , Q^2_{1Al} , Q^1_{2Al} i Q^1_{1Al}) identificirane su na temelju ^{31}P projekcija izoliranih iz 2D $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ D-HMQC MAS NMR spektara, čime je dobiven uvid u način povezivanja jedinica AlO_x s fosfatnim dijelom mreže putem miješanih veza P–O–Al.

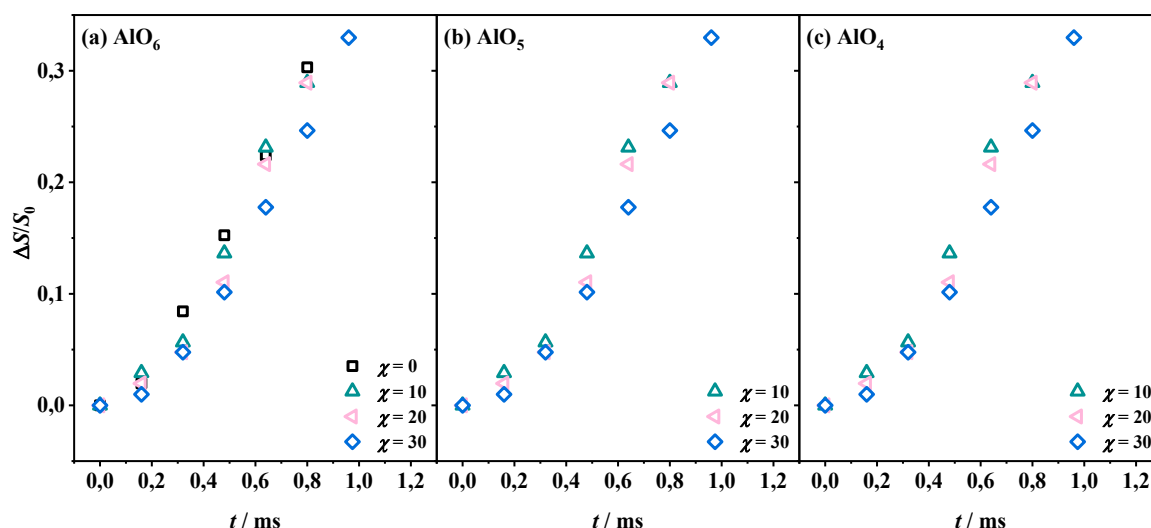
Kao što je prikazano na primjeru polaznog stakla **35Na-10Al-55P** (slike 61(c,d)), u prvom je koraku provedena dekompozicija ^{31}P projekcije izolirane iz 2D $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ D-HMQC MAS NMR spektra te su određeni parametri (amplituda, izotropni kemijski pomak, puna širina na polovini visine) koji opisuju Gaussianove krivulje dodijeljene pojedinim jedinicama Q^n_{mAl} (Q^3_{1Al} , Q^2_{1Al} , Q^1_{2Al} i Q^1_{1Al}) (slika 61(d)). Na temelju dobivenih rezultata, u sljedećem je koraku provedena dekompozicija 1D ^{31}P MAS NMR spektra (slika 61(c)), čime je stečen uvid u relativni udio svih vrsta fosfatnih jedinica koje sudjeluju u izgradnji miješane aluminatno-fosfatne mreže (Q^3_{1Al} , Q^2_{1Al} , Q^2 , Q^1_{2Al} , Q^1_{1Al} i Q^1).



Slika 61. (a) 1D ^{31}P MAS NMR spektri i ^{31}P projekcije izolirane iz 2D $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ D-HMQC MAS NMR spektara uzoraka iz serije **35Na10Al-PNb**, dekompozicija (b) 1D ^{31}P MAS NMR spektra i (c) ^{31}P projekcije izolirane iz 2D $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ D-HMQC MAS NMR spektra stakla **35Na-10Al-55P**.

Na slici 61(c) može se uočiti da strukturom stakla **35Na-10Al-55P** dominiraju miješane jedinice Q^2_{1Al} (40,76 %) i Q^1_{2Al} (31,30 %) uz manji udio jedinica Q^3_{1Al} (8,10 %) i Q^1_{1Al} (4,42 %), dok su jedinice Q^2 i Q^1 prisutne u udjelima od 14,49 odnosno 0,93 %. Navedeno ukazuje na visok stupanj umreženosti aluminatnih i fosfatnih jedinica putem miješanih veza P–O–Al, što rezultira nastankom miješane Al–P mreže.

Kako bi se stekao dublji uvid u interakcije između atoma ^{27}Al i ^{31}P , provedeni su $^{27}Al(^{31}P)$ REDOR eksperimenti, a rezultati prikazani na slici 62 ukazuju na to da tri vrste jedinica AlO_x ($x = 4, 5, 6$) ostvaruju interakcije s atomima fosfora u čitavom rasponu sastava. S dodatkom Nb_2O_5 ne dolazi do značajnije promjene oblika krivulja koja bi sugerirala različite vrste interakcija, što znači da su atomi aluminijska u svim uzorcima okruženi atomima fosfora na sličan način, te upućuje na izostanak interakcija između atoma aluminijska i niobija.



Slika 62. Rezultati $^{27}Al(^{31}P)$ REDOR eksperimenata za uzorke iz serije **35Na10Al-PNb**.

Vraćajući se na usporedbu 1D ^{31}P MAS NMR spektara s ^{31}P projekcijama izoliranim iz 2D $^{27}Al(^{31}P)$ D-HMQC MAS NMR spektara, koje prikazuju samo atome fosfora koji ostvaruju interakciju s atomima aluminijska, treba istaknuti da se razlika u obliku ovih spektara povećava s rastućim udjelom Nb_2O_5 . Navedeno ukazuje na to da atomi niobija ostvaruju interakcije s atomima fosfora, stvarajući nove miješane vrste. Pritom nastaju dvije vrste fosfatne mreže koje koegzistiraju unutar staklene mreže, jedna mreža temeljena na miješanim vrstama P i Nb, dok se druga mreža temelji na miješanim vrstama P i Al te vjerojatno i Nb. Snažnom utjecaju takve složene miješane Al/Nb–P staklene mreže na lokalno strukturno okruženje iona Na^+ svjedoče rezultati $^{23}Na(^{31}P)$ REDOR eksperimenata (Dodatak, slika D15), koji upućuju na značajne promjene u strukturnom okruženju iona Na^+ uslijed postupne zamjene P_2O_5 s Nb_2O_5 .

4.4.3. Električna svojstva

U ovom poglavlju prikazani su rezultati električnih mjerenja uzoraka iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**. Provedena je detaljna analiza ovisnosti realnog dijela kompleksne električne provodnosti o frekvenciji i temperaturi, a impedancijski spektri su interpretirani modeliranjem ekvivalentnim električnim krugom. Za sve uzorke određene su vrijednosti σ_{DC} pri različitim temperaturama te su izračunate vrijednosti E_{DC} , dok je detaljan uvid u mehanizam električne vodljivosti i dinamiku nositelja naboja dobiven primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog skaliranja spektara električne provodnosti.

4.4.3.1. Kompleksna impedancijska ravnina i spektri električne provodnosti

Spektri električne provodnosti svih uzoraka pokazuju obilježja ionski vodljivih materijala: (i) DC plateau, (ii) disperziju i (iii) elektrodnu polarizaciju (slika 63(a)). Impedancijski spektri modelirani su odgovarajućim EEC te su određene vrijednosti σ_{DC} pri različitim temperaturama (slika 63(b)), a svi uzorci pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost slike 63(c,d) i Dodatak, slika D14). Vrijednosti σ_{DC} pri 30 °C i E_{DC} dane su u tablicama 20-22.

Tablica 20. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C, aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , i gustoće broja iona Na^+ , $N_V(Na^+)$, za uzorke iz serije **35Na-PNb**

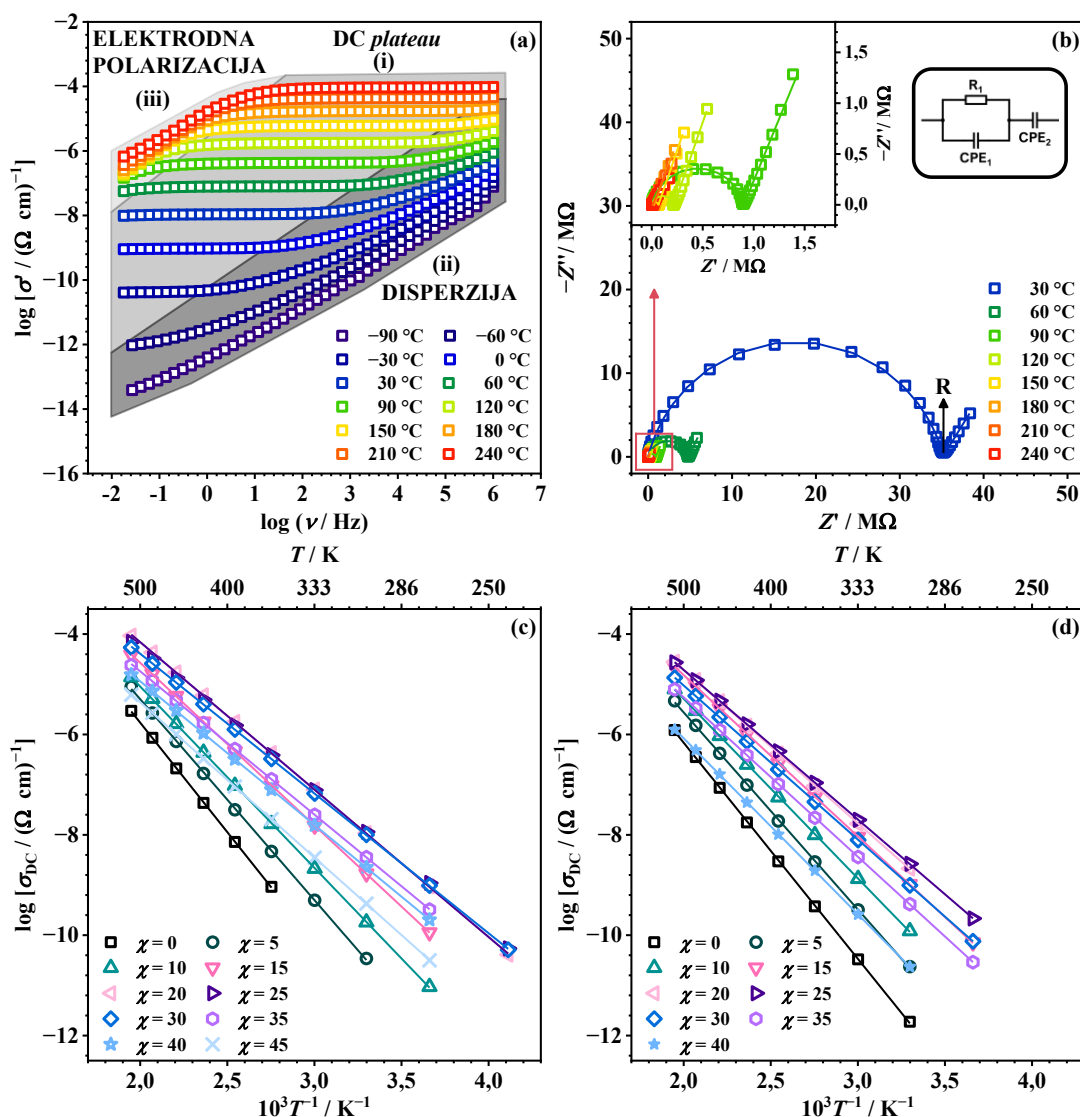
Uzorak	$\sigma_{DC, 30^\circ C} / \Omega^{-1} cm^{-1}$	E_{DC} / eV	$N_V(Na^+) / 10^{21} cm^{-3}$
35Na-65P	$4,63 \times 10^{-12}$	0,86	8,88
35Na-60P-5Nb	$3,43 \times 10^{-11}$	0,79	8,93
35Na-55P-10Nb	$1,81 \times 10^{-10}$	0,72	8,89
35Na-50P-15Nb	$1,68 \times 10^{-9}$	0,64	8,83
35Na-45P-20Nb	$1,08 \times 10^{-8}$	0,58	8,93
35Na-40P-25Nb	$1,14 \times 10^{-8}$	0,56	9,03
35Na-35P-30Nb	$1,00 \times 10^{-8}$	0,55	9,14
35Na-30P-35Nb	$3,57 \times 10^{-9}$	0,57	9,20
35Na-25P-40Nb	$2,24 \times 10^{-9}$	0,57	9,23
35Na-20P-45Nb	$4,27 \times 10^{-10}$	0,61	9,34

Tablica 21. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C, aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , i gustoće broja iona Na^+ , $N_V(Na^+)$, za uzorke iz serije **35Na10Zn-PNb**

Uzorak	$\sigma_{DC, 30^\circ C} / \Omega^{-1} cm^{-1}$	E_{DC} / eV	$N_V(Na^+) / 10^{21} cm^{-3}$
35Na-10Zn-55P	$1,88 \times 10^{-12}$	0,85	8,79
35Na-10Zn-50P-5Nb	$2,36 \times 10^{-11}$	0,78	8,81
35Na-10Zn-45P-10Nb	$1,21 \times 10^{-10}$	0,71	8,90
35Na-10Zn-40P-15Nb	$1,04 \times 10^{-9}$	0,64	8,96
35Na-10Zn-35P-20Nb	$2,13 \times 10^{-9}$	0,61	9,06
35Na-10Zn-30P-25Nb	$2,64 \times 10^{-9}$	0,59	9,18
35Na-10Zn-25P-30Nb	$9,86 \times 10^{-10}$	0,61	9,27
35Na-10Zn-20P-35Nb	$4,14 \times 10^{-10}$	0,63	9,40
35Na-10Zn-15P-40Nb	$2,34 \times 10^{-11}$	0,70	9,59

Tablica 22. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C, aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , i gustoće broja iona Na^+ , $N_V(\text{Na}^+)$, za uzorke iz serije **35Na10Al-PNb**

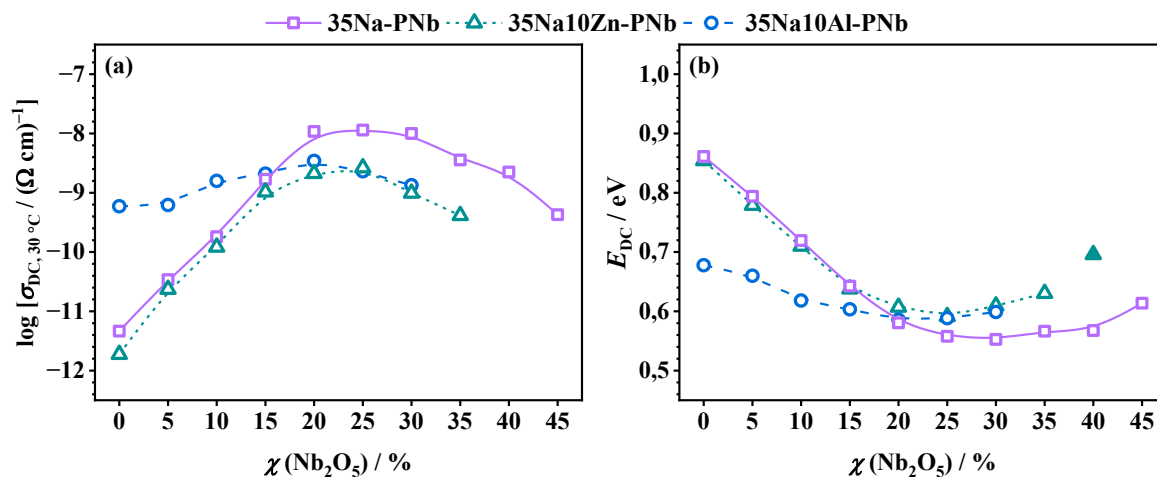
Uzorak	$\sigma_{DC, 30^\circ\text{C}} / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	E_{DC} / eV	$N_V(\text{Na}^+) / 10^{21} \text{cm}^{-3}$
35Na-10Al-55P	$5,93 \times 10^{-10}$	0,68	9,74
35Na-10Al-50P-5Nb	$6,21 \times 10^{-10}$	0,66	9,69
35Na-10Al-45P-10Nb	$1,58 \times 10^{-9}$	0,62	9,67
35Na-10Al-40P-15Nb	$2,10 \times 10^{-9}$	0,60	9,65
35Na-10Al-35P-20Nb	$3,44 \times 10^{-9}$	0,59	9,67
35Na-10Al-30P-25Nb	$2,30 \times 10^{-9}$	0,59	9,67
35Na-10Al-25P-30Nb	$1,34 \times 10^{-9}$	0,60	9,69



Slika 63. (a) Ovisnost realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi i (b) impedancijski spektri pri različitim temperaturama za staklo **35Na-45P-20Nb** i (c) ovisnost istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi, $10^3 T^{-1}$, za uzorke iz serija (c) **35Na-PNb** i (d) **35Na10Zn-PNb**. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije na slici (b) označavaju krivulje dobivene modeliranjem ekvivalentnim krugom odnosno pravce dobivene linearnom regresijom na slikama (c,d).

4.4.3.2. DC provodnost i aktivacijska energija

Ovisnost σ_{DC} pri 30 °C i E_{DC} o množinskom udjelu Nb_2O_5 u uzorcima iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** prikazana je na slici 64 i u tablicama 20-22. Sve tri serije pokazuju nemonotone trendove σ_{DC} , s maksimumom pri ~20 % Nb_2O_5 (*područje II*), pokazujući ponašanje karakteristično za sustave stakala koji pokazuju pozitivan MGFE. Kao što je očekivano, E_{DC} pokazuje suprotan trend.



Slika 64. Ovisnost (a) istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C i (b) aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , o množinskom udjelu Nb_2O_5 za stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Promjene σ_{DC} uslijed dodatka Nb_2O_5 u trima serijama usko su povezane sa strukturnim promjenama uočenima u Ramanovim i IR spektrima (poglavljje 4.4.2.2.), na isti način kao što je uočeno u seriji **35Na10V-PNb** (poglavljje 4.2.3.2.). Nagli porast vrijednosti σ_{DC} s dodatkom Nb_2O_5 u *području I* podudara se s promjenama u vibracijskim spektrima koje ukazuju na početnu ugradnju jedinica NbO_6 u fosfatnu mrežu. U sve tri serije, najviše vrijednosti σ_{DC} postižu stakla s ~20 % Nb_2O_5 zahvaljujući optimalno povezanim niobatnim i fosfatnim jedinicama koje tvore miješanu Nb-P mrežu (*područje II*) te je pozitivan trend σ_{DC} pripisan MGFE. Daljnjim dodatkom Nb_2O_5 , σ_{DC} pada, što je povezano s nastankom dominantno niobatne mreže (*područje III*) koja nepovoljno utječe na ionski transport.

Najznačajniji porast σ_{DC} , od gotovo četiri reda veličine, uočen je u ternarnoj seriji **35Na-PNb**, pri čemu stakla s $\chi(Nb_2O_5) = 20\text{--}30\%$ (*područje II*) postižu najviše vrijednosti σ_{DC} , reda veličine $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. S druge strane, u seriji **35Na10Zn-PNb**, porast σ_{DC} nešto je manji te iznosi otprilike tri reda veličine, pri čemu maksimalne vrijednosti σ_{DC} reda veličine $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ postižu stakla s $\chi(Nb_2O_5) = 20\text{--}25\%$ (*područje II*). Premda stakla iz ove serije pokazuju konzistentno niže vrijednosti σ_{DC} u odnosu na stakla iz serije **35Na-PNb**,

razlike u području sastava $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}15\%$ prilično su male. Značajnije razlike uočavaju se za $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 20\%$, što je u skladu s trendom V_M (slika 57(b), poglavlje 4.4.1.) i može se pripisati utjecaju dodatka 10% ZnO , koji u kombinaciji s višim udjelima Nb_2O_5 doprinosi stvaranju kompaktne strukture koja otežava transport iona Na^+ u odnosu na miješanu Nb-P mrežu u ternarnoj seriji **35Na-PNb**.

Za razliku od prvih dviju serija, serija **35Na10Al-PNb** se ističe naglim porastom σ_{DC} , pri čemu već sam dodatak Al_2O_3 rezultira znatno višom vrijednošću σ_{DC} polaznog stakla **35Na-10Al-55P** u usporedbi s binarnim staklom **35Na-65P**, i to za više od dva reda veličine. Takvo snažno povećanje σ_{DC} s dodatkom Al_2O_3 u sustavima alkalijskih aluminatno-fosfatnih stakala zabilježeno je u literaturi i pripisuje se nastanku povoljnih provodnih puteva za transport Na^+ kationa unutar miješane Al-P mreže, o čemu je detaljnije riječ dalje u tekstu.

Nadalje, nadovezujući se na prethodno spomenute trendove V_M , treba istaknuti da trend σ_{DC} u ovoj seriji odražava trend V_M (slika 57(b), poglavlje 4.4.1.). Kao što je uočeno za V_M , dodatak Nb_2O_5 ima slabiji utjecaj na promjene vrijednosti σ_{DC} , uzrokujući povećanje σ_{DC} za otprilike jedan red veličine u odnosu na polazno staklo **35Na-10Al-55P**. Najvišu vrijednost σ_{DC} pokazuje staklo s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 20\%$ (*područje II*), postižući vrijednost σ_{DC} blisku onoj analognog stakla iz serije **35Na10Zn-PNb**.

Štoviše, stakla iz serija **35Na10Al-PNb** i **35Na10Zn-PNb** gdje je $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 25\%$ (*područje III*) postižu gotovo jednake vrijednosti σ_{DC} . Pritom treba istaknuti da je padajući trend σ_{DC} u ovom području sastava pomaknut prema nižim vrijednostima množinskog udjela Nb_2O_5 u odnosu na ternarnu seriju **35Na-PNb**. Uočeni je pomak uzrokovan ranijim nastankom dominantno niobatne mreže, što je posljedica dodatka drugog manjinskog oksida (10% $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), odnosno smanjenja množinskog udjela klasičnog staklotvorca P_2O_5 .

Vraćajući se na nagli porast σ_{DC} uočen uslijed dodatka 10% Al_2O_3 , rezultati strukturne karakterizacije potvrđuju da je nastanak miješane Al-P mreže ključan za poboljšanje električnih svojstava. Naime, strukturom stakla **35Na-10Al-55P** dominiraju miješane jedinice $Q^2_{1\text{Al}}$ i $Q^1_{2\text{Al}}$, što upućuje na visok stupanj umreženosti jedinica AlO_6 i PO_4 putem miješanih veza P–O–Al.

Prema novijim istraživanjima, rezultati MD simulacija pokazuju da se struktura stakala sličnog sastava iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ sastoji od dva područja, staklene mreže koju čine međusobno povezane fosfatne i aluminatne jedinice, te područja kanala bogatih ionima Na^+ .¹⁰² Dok dio iona Na^+ koji se nalaze u području staklene mreže ima ulogu modifikatora mreže i

pretežno ostvaruje interakcije s NBO fosfatnih jedinica, drugi dio iona Na^+ nalazi se u području kanala gdje preferirano ostvaruje interakcije s BO, djelujući kao kompenzatori naboja.

Budući da su veze Na–BO dulje od veza Na–NBO, energetska barijera koju je potrebno nadići za uspješni preskok iona Na^+ znatno je manja za ione Na^+ vezane s BO nego za one vezane s NBO. To omogućuje ionima Na^+ koji djeluju kao kompenzatori naboja bržu difuziju kroz staklenu mrežu. Štoviše, ključnu ulogu u povećanju mobilnosti iona Na^+ pritom ima kompaktna miješana Al–P mreža, u kojoj dodatak Al_2O_3 povećava umreženost fosfatnih jedinica i smanjuje broj NBO, definirajući bolje puteve za transport iona Na^+ .¹⁰²

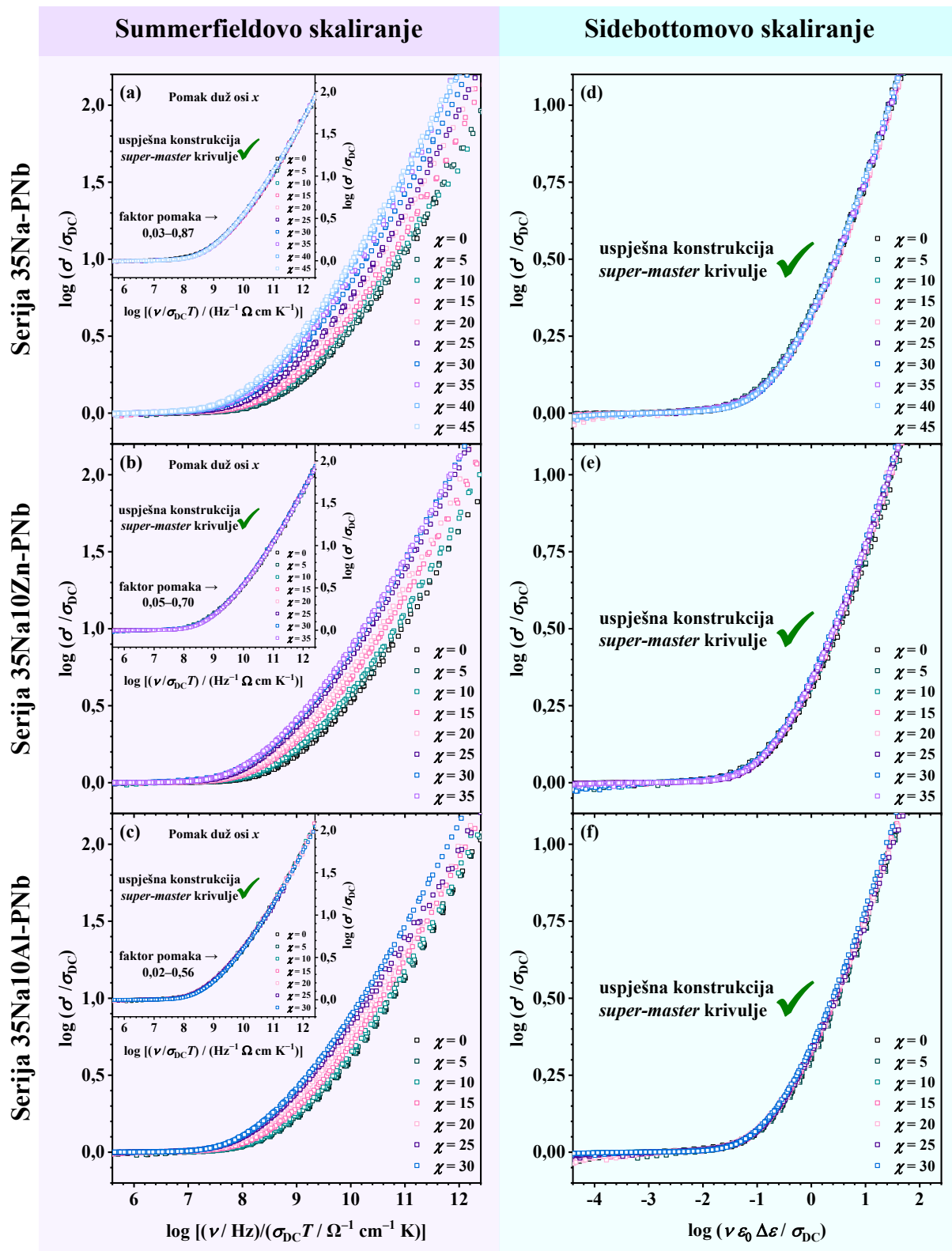
4.4.3.3. Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti

U sljedećem su koraku istražena svojstva skaliranja spektara električne provodnosti primjenom Summerfieldovog i Sidebottomovog postupka.

Summerfieldovim skaliranjem spektara električne provodnosti uspješno su konstruirane *master* krivulje za sva stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** (Dodatak, slike D16–17), čime je potvrđeno načelo TTS, odnosno da se mehanizam električne vodljivosti ne mijenja s temperaturom.

Kako bi se ispitao utjecaj sastava i strukture na dinamiku nositelja naboja u trima serijama, u sljedećem je koraku ispitana mogućnost superponiranja *master* krivulja provodnosti pojedinačnih stakala na zajedničku *super-master* krivulju. Kao što je prikazano na slikama 65(a-c), *master* krivulje električne provodnosti stakala iz triju serija ne mogu se uspješno preklopiti, te se pomiču ulijevo duž x -osi kako udio Nb_2O_5 raste. Stoga je primijenjen dodatni faktor pomaka po x -osi te su *super-master* krivulje provodnosti uspješno konstruirane za sve tri serije, pri čemu se faktor pomaka u seriji **35Na-PNb** nalazi u rasponu od 0,03–0,87, dok za serije **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** iznosi 0,05–0,70 odnosno 0,02–0,56.

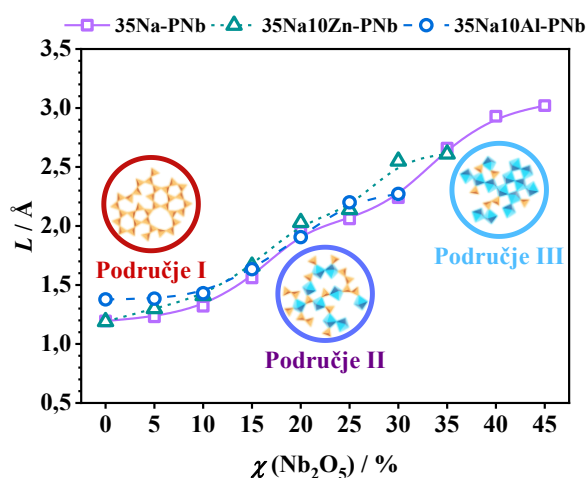
Budući da je udio Na_2O konstantan kroz sve tri serije, što rezultira konstantnom gustoćom broja iona Na^+ (tablice 20-22), pomak pojedinačnih *master* krivulja duž x -osi može se pripisati promjeni u prostornom doseg skokova iona Na^+ .^{27,28,186} Ta je promjena usko povezana s pozitivnim MGFE, pri čemu miješana Nb–P mreža značajno povećava mobilnost iona Na^+ , što je u skladu s trendovima primijećenima i u drugim MGFE sustavima.^{25–28} Treba istaknuti da u ovim serijama ne dolazi do promjene oblika *master* krivulja provodnosti kakva je uočena s dodatkom Nb_2O_5 u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb**, što dodatno ukazuje na složeni utjecaj miješane Nb–V–P mreže na lokalno strukturno okruženje iona Na^+ .



Slika 65. Preklapanje *master* krivulja provodnosti stakala iz serija (a) 35Na-PNb, (b) 35Na10Zn-PNb i (c) 35Na10Al-PNb dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja. Umetci u slikama (a-c): *super-master* krivulje provodnosti dobivene pomakom pojedinačnih *master* krivulja duž x -osi s obzirom na referentnu *master* krivulju. *Super-master* krivulje spektara električne provodnosti stakala iz serija (d) 35Na-PNb, (e) 35Na10Zn-PNb i (f) 35Na10Al-PNb dobivene Sidebottomovim postupkom skaliranja.

Svojstva skaliranja spektara električne provodnosti dodatno su ispitana Sidebottomovim postupkom, kojim su uspješno konstruirane *master* krivulje za sva stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** (Dodatak, slike D19,20). Nadalje, preklapanjem pojedinačnih *master* krivulja provodnosti svih stakala iz triju serija konstruirane su savršene *super-master* krivulje (slike 65(d-e)), potvrđujući univerzalnost Sidebottomovog skaliranja, uspješnog sve dok oblik disperzije provodnosti ostaje nepromijenjen.

Za sva stakla iz triju serija izračunate su vrijednosti Sidebottomove duljine, L , čiji trend promjene s množinskim udjelom Nb_2O_5 pokazuje tri različita područja (slika 66), odražavajući trend σ_{DC} opisan u prethodnom poglavlju.



Slika 66. Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o množinskom udjelu Nb_2O_5 za stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Stakla u *području I* pokazuju blagi porast L s $\sim 1,2$ Å na $\sim 1,6$ Å, što prati početni porast σ_{DC} . Ovo povećanje L ukazuje na veću mobilnost iona Na^+ , uzrokovanu depolimerizacijom dominantno fosfatne mreže (*područje I*) tijekom početnog uvođenja Nb_2O_5 . Kako nastaje miješana Nb-P mreža (*područje II*) daljnjim dodatkom Nb_2O_5 , σ_{DC} nastavlja rasti, dosežući maksimum, dok L postupno raste i dostiže *plateau*. Ovaj lokalni maksimum u L , uz konstantan N_V (Na^+) u seriji **35Na-PNb**, upućuje na olakšani transport iona Na^+ , omogućen optimalnom povezanošću jedinica NbO_6 i PO_4 u miješanoj Nb-P mreži. Ova korelacija između L i σ_{DC} također se opaža u klasičnim^{25,26} i uvjetnim^{27,28} MGFE sustavima, naglašavajući povezanost lokaliziranog gibanja iona kratkog dosega s makroskopskim (DC) transportom, koji su pod snažnim utjecajem strukturnih kompleksnosti miješane staklene mreže.

S druge strane, u dominantno niobatnoj mreži (*područje III*), L naglo raste do vrijednosti od $\sim 3,0$ Å za staklo **35Na-20P-45Nb** odnosno $\sim 2,6$ Å za staklo **35Na-10Zn-20P-35Nb** i $\sim 2,3$ Å za staklo **35Na-10Al-25P-30Nb**, pokazujući potpuno suprotan trend u odnosu na σ_{DC} , slično kao u seriji **35Na10V-PNb** (poglavljje 4.2.3.3.). Ovakvi suprotni trendovi L i σ_{DC} obično se opažaju u sustavima stakala gdje se mijenja gustoća broja mobilnih iona, pri čemu L raste sa smanjenjem udjela mobilnih iona alkalijskih metala.^{77, 160, 181, 261} Međutim, udio Na_2O u ovim trima serijama držan je konstantnim, te je posljedično N_V (Na^+) konstantan. Stoga se može zaključiti da se u *području III* dinamika kretanja iona Na^+ na kraćim udaljenostima razlikuje od dinamike kretanja na duljim udaljenostima. Međutim, treba uzeti u obzir da zbog visoke koncentracije negativno nabijenih jedinica NbO_6 u *području III*, ioni Na^+ preuzimaju ulogu kompenzatora naboja, što rezultira smanjenjem njihove mobilnosti i, posljedično, smanjenjem doprinosa ionskom transportu. Uočeno ponašanje L može se povezati s inhibirajućim učinkom dominantno niobatne mreže na gibanje iona Na^+ , što se očituje smanjenjem σ_{DC} .

4.5. Usporedba električnih svojstava svih serija stakala

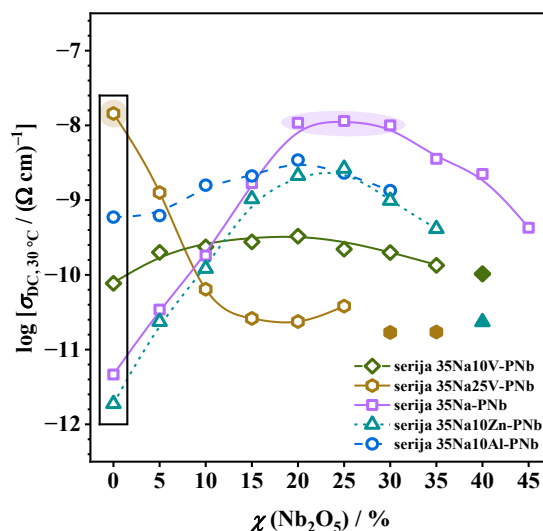
Rezultate električne karakterizacije stakala iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** zanimljivo je međusobno usporediti kako bi se dobila šira slika o proučavanom sustavu $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Pritom treba napomenuti da je u svih pet serija klasični staklotvorac, P_2O_5 , postupno zamjenjivan s uvjetnim staklotvorcem, Nb_2O_5 , dok su udio Na_2O i drugih manjinskih oksida držani konstantnima.

4.5.1. Usporedba trendova DC provodnosti

Kao što je opisano u prethodnim poglavljima, u svim serijama izuzev serije **35Na25V-PNb**, očituje se MGFE. Pritom stakla koja sadrže ~ 20 % Nb_2O_5 postižu najviše vrijednosti σ_{DC} zahvaljujući optimalnoj povezanosti između jedinica NbO_6 i PO_4 , koje putem veza $\text{P}-\text{O}-\text{Nb}$ tvore miješanu Nb-P mrežu, tvoreći pogodne vodljive puteve za difuziju iona Na^+ .

S druge strane, zbog značajnih udjela dvaju oksida koji doprinose ukupnoj električnoj provodnosti, Na_2O ($\chi = 35$ %), koji pridonosi ionskom vodljivošću, i V_2O_5 ($\chi = 25$ %), koji pridonosi polaronskim transportom, prva dva uzorka iz serije **35Na25V-PNb** pokazuju miješanu ionsko-polaronsku vodljivost (MIPC). Dodatkom Nb_2O_5 dolazi do pada σ_{DC} , a mehanizam električne vodljivosti prelazi u dominantno ionski zbog smanjenja broja redoks parova $\text{V}^{5+}-\text{V}^{4+}$ i narušavanja miješane V-P mreže koja pogoduje brzom prijenosu elektrona.

Kao što se može uočiti na slici 67, uzorak **35Na-25V-40P**, kojeg karakterizira MIPC, postiže najvišu vrijednosti σ_{DC} , reda veličine $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 30 °C. Dodatak 25 % V_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb** rezultira najvećim porastom σ_{DC} , što se pripisuje kompaktnoj miješanoj V-P mreži, u kojoj su jedinice VO_x međusobno povezane vezama V–O–V, omogućujući brzi polaronski transport i istovremeno pogodujući transportu iona Na^+ .



Slika 67. Ovisnost istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C o množinskom udjelu Nb_2O_5 za uzorke iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**. Linije koje povezuju točke su vodilja za oko.

Među serijama koje pokazuju MGFE, najvišim vrijednostima σ_{DC} ističu se stakla iz serije **35Na-PNb** s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 20\text{--}30\%$, koja također postižu vrijednosti reda veličine $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Treba napomenuti da dodatak Nb_2O_5 već pri manjim udjelima ($\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 10\text{--}15\%$) ima značajan utjecaj na transport iona Na^+ . U ovom području sastava, niobij ima ulogu modifikatora te se ugrađuje u fosfatnu mrežu u obliku izoliranih jedinica NbO_6 okruženih susjednim fosfatnim jedinicama, dovodeći do depolimerizacije fosfatnog dijela mreže. Pritom nastaje „*otvorenija*“ struktura, koja ima povoljan utjecaj na transport iona Na^+ , što rezultira značajnim porastom vrijednosti σ_{DC} . Sličan utjecaj dodatka manjih udjela Nb_2O_5 ($\chi = 10\text{--}15\%$) na povećanje σ_{DC} uočen je i u drugim MGFE serijama, a najizraženiji je u seriji **35Na10Zn-PNb**, koja pokazuje sličan trend σ_{DC} kao serija **35Na-PNb**. S druge strane, u serijama **35Na10Al-PNb** i **35Na10V-PNb** dodatak Nb_2O_5 slabije utječe na promjene vrijednosti σ_{DC} , što se može pripisati složenom djelovanju miješane P-V/Al-Nb mreže.

Uz utjecaj dodatka Nb_2O_5 , treba istaknuti da već sam dodatak drugog manjinskog oksida (10 % $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) u polaznim staklima **35Na-10V-55P** i **35Na-10Al-55P** uzrokuje značajan

porast σ_{DC} u usporedbi s binarnim staklom **35Na-65P**, osim u slučaju stakla **35Na-10Zn-55P**, gdje dodatak 10 % ZnO dovodi do blagog smanjenja σ_{DC} (slika 67). Dodatkom 10 % V_2O_5 , σ_{DC} pokazuje porast od ~1,2 reda veličine u odnosu na binarno staklo **35Na-65P**, dok dodatak 10 % Al_2O_3 rezultira skokom vrijednosti σ_{DC} od ~2,1 reda veličine. Kao što je prethodno objašnjeno, povećanje σ_{DC} , postignuto dodatkom 10 % V_2O_5/Al_2O_3 , može se pripisati pogodnim vodljivim putevima za transport kationa Na^+ unutar miješane V/Al-P mreže.

Olakšavajući učinak miješane mreže na transport kationa Na^+ posebno dolazi do izražaja u uzorku **35Na-10Al-55P**, što je potvrđeno metodama MAS NMR i vibracijske spektroskopije. Dobiveni rezultati upućuju na to da strukturu ovog stakla dominantno čine miješane jedinice Q^2_{1Al} i Q^1_{2Al} , u kojima su jedinice AlO_6 i PO_4 međusobno povezane putem veza P–O–Al, što ukazuje na visok stupanj umreženosti koji pogoduje olakšanom transportu iona Na^+ .

Slično je ponašanje opaženo i u klasičnim MGFE sustavima $40Na_2O-(60-\chi)P_2O_5-\chi GeO_2$ i $40Na_2O-10B_2O_3-(50-\chi)P_2O_5-\chi GeO_2$,^{25,26} gdje je dodatkom 10 % drugog manjinskog oksida, u ovom slučaju B_2O_3 , postignuto povećanje ionske provodnosti za dva reda veličine u odnosu na binarno staklo $40Na_2O-60P_2O_5$. Osim toga, u ovim sustavima pokazano je da postupna zamjena jednog staklotvorca drugim u seriji stakala s 10 % B_2O_3 ima slabiji utjecaj na promjenu σ_{DC} u usporedbi s ternarnom serijom, gdje je ukupni porast σ_{DC} znatno izraženiji.

Sličan obrazac primijećen je i u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na10Al-PNb**, gdje postupna zamjena P_2O_5 s Nb_2O_5 također ima slabiji utjecaj na promjenu σ_{DC} . U ovim serijama, porast σ_{DC} iznosi otprilike jedan red veličine, za razliku od serije **35Na-PNb**, u kojoj dodatak Nb_2O_5 rezultira skokom vrijednosti σ_{DC} za gotovo četiri reda veličine.

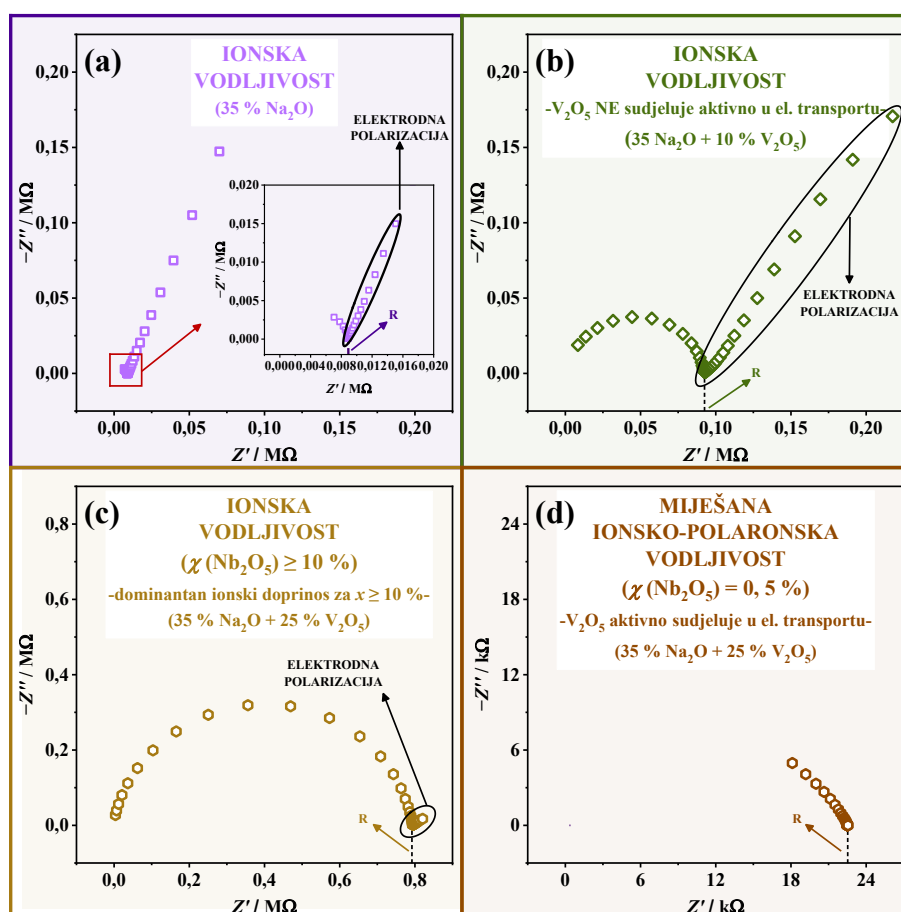
Premda dodatak 10 % V_2O_5/Al_2O_3 uzrokuje bržu depolimerizaciju fosfatne mreže i ugradnju jedinica VO_x/AlO_x u fosfatnu mrežu, što olakšava difuziju iona Na^+ , slabiji utjecaj dodatka Nb_2O_5 na porast σ_{DC} u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na10Al-PNb** u usporedbi sa serijom **35Na-PNb** mogao bi biti posljedica složenog djelovanja miješane P-V/Al-Nb mreže na transport iona Na^+ . Pretpostavka je da takva miješana mreža stvara različita lokalna strukturna okruženja za ione Na^+ , pri čemu nastaje velik broj miješanih jedinica P-V/Al-Nb, od kojih neke djeluju kao zamke, a druge osiguravaju pogodne vodljive puteve za ione Na^+ .

4.5.2. Od ionskog do miješanog ionsko-polaronskog mehanizma električne vodljivosti

Stakla i staklo-keramike iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ pokazuju različite mehanizme električne vodljivosti, pri čemu sve serije, osim serije **35Na25V-PNb** koja pokazuje MIPC, karakterizira ionska vodljivost. To upućuje na činjenicu da se jednostavnim promjenama u sastavu može ciljano ugađati električnu provodnost i mehanizam električne vodljivosti.

Treba istaknuti da ukupni udio dodanog V_2O_5 ima ključnu ulogu u preciznom ugađanju mehanizma električne vodljivosti. U množinskom udjelu od 10 % u seriji **35Na10V-PNb**, V_2O_5 djeluje kao staklotvorac/modifikator staklene mreže te ne doprinosi aktivno električnoj vodljivosti, zbog čega je mehanizam isključivo ionski.

To je jasno vidljivo u prikazu kompleksne impedancijske ravnine (slika 68), gdje uzorci iz serije **35Na10V-PNb**, kao i oni iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**, pokazuju izraženu elektrodnu polarizaciju, karakterističnu za ionsku vodljivost.

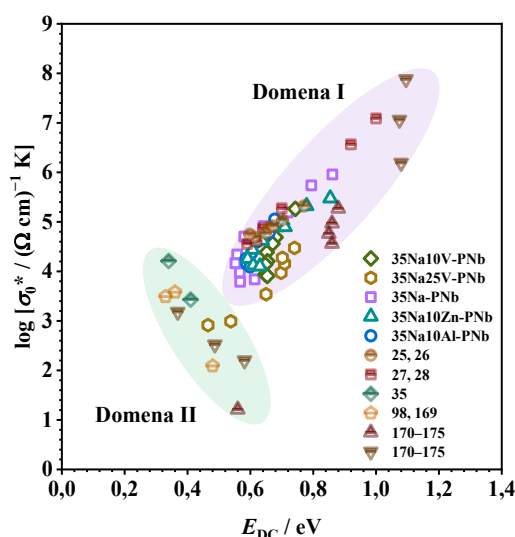


Slika 68. Impedancijski spektri za stakla (a) **35Na-45P-20Nb**, (b) **35Na-10V-35P-20Nb**, (c) **35Na-25V-20P-20Nb** i (d) **35Na-25V-40P** pri 210 °C.

S druge strane, u seriji **35Na25V-PNb** s 25 % V_2O_5 , polaronski doprinos dolazi do izražaja te stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0, 5$ % pokazuju MIPC, dok stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 10$ % pokazuju dominantno ionsku vodljivost. Slabije izražena elektrodna polarizacija u posljednjem slučaju ukazuje na smanjenu pokretljivost iona Na^+ , što je u skladu s nižim vrijednostima σ_{DC} u ovim staklima.

Još jedan učinkovit način za razlikovanje različitih mehanizama električne vodljivosti u sustavima stakala podrazumijeva korištenje Meyer-Neldelovog formalizma.²⁷² Ovaj pristup temelji se na analizi ovisnosti predeksponencijskog faktora, σ_0 , o aktivacijskoj energiji DC provodnosti, E_{DC} , što je izraženo jednadžbom $\log \sigma_0 = aE_{\text{DC}} + b$, gdje su a i b konstante. Treba istaknuti da je ova relacija empirijska te da parametri a i b nemaju fizikalno značenje.²⁷³ Kao što pokazuju istraživanja raznih materijala, uključujući stakla s ionskim,^{25–28} polaronskim^{35,98,169} ili miješanim ionsko-polaronskim^{170–175} mehanizmima, polaronsku vodljivost moguće je razlikovati od ionske prema predznaku nagiba pravca a , pri čemu negativan predznak ukazuje na polaronski mehanizam vodljivosti, dok pozitivan predznak upućuje na ionski mehanizam vodljivosti.

Kao što se može uočiti u prikazu ovisnosti $\log(\sigma_0/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K})$ o E_{DC} (slika 69), za sve serije stakala i staklo-keramika koje pokazuju ionsku vodljivost primijećen je pozitivan nagib. U ovu skupinu također spadaju uzorci iz serije **35Na25V-PNb** s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 10$ %, koji pokazuju dominantno ionski mehanizam vodljivosti. Međutim, prva dva stakla iz ove serije, koja pokazuju MIPC, odstupaju od tog trenda, postižući niže vrijednosti $\log(\sigma_0/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K})$ i E_{DC} .



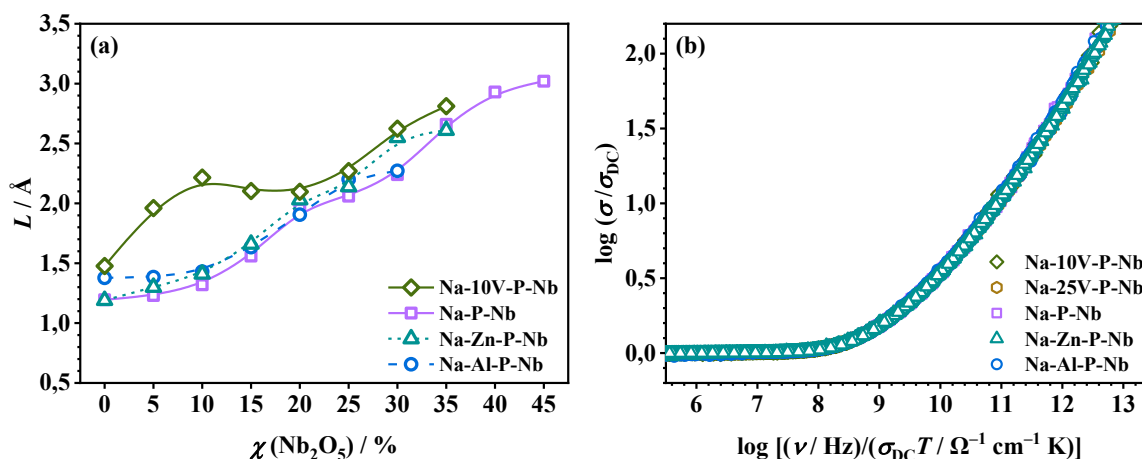
Slika 69. Ovisnost predeksponencijskog faktora, σ_0 , o aktivacijskoj energiji za DC provodnost, E_{DC} , za uzorke iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** te usporedba sa serijama stakala koja pokazuju ionsku,^{25–28} polaronsku^{35,98,169} ili miješanu ionsko-polaronsku^{170–175} vodljivost.

Usporedba s različitim serijama stakala koja pokazuju ionsku,^{25–28} polaronsku^{35,98,169} ili miješanu ionsko-polaronsku^{170–175} vodljivost ukazuje na to da se uzorci iz serija koje pokazuju dominantno ionsku vodljivost nalaze u domeni I, dok se stakla **35Na-25V-40P** i **35Na-25V-35P-5Nb** nalaze se u domeni II, koje odgovara grupi stakala s dominantnim polaronskim mehanizmom električne vodljivosti.

4.5.3. Usporedba svojstava skaliranja spektara električne provodnosti

Spektri električne provodnosti skalirani Summerfieldovim postupkom za sva stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** tvore *super-master* krivulje uz primjenu faktora pomaka po x -osi. Nasuprot tome, u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb** uočavaju se odstupanja i promjene u obliku pojedinačnih *master* krivulja provodnosti za određene sastave stakala. Pritom je *super-master* krivulje provodnosti moguće konstruirati uz primjenu faktora pomaka po x -osi samo za stakla koja sadrže veći množinski udio Nb_2O_5 , 20–35 % Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** odnosno 15–25 % Nb_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb**.

Potreba za primjenom faktora pomaka pojedinačnih *master* krivulja duž x -osi proizlazi iz promjena u prostornom doseg skokova iona Na^+ , uzrokovanih promjenama u sastavu stakla, a može se kvantificirati korištenjem Sidebottomove duljine, L , koja opisuje karakteristični doseg preskoka pokretljivih iona. Kao što se može uočiti na slici 70(a), četiri serije stakala u kojima se očituje pozitivan MGFE pokazuju slične trendove L , koji prati porast σ_{DC} uslijed nastanka miješane Nb-P mreže, što upućuje na povećanu pokretljivost iona Na^+ .



Slika 70. (a) Ovisnost Sidebottomove duljine, L , o množinskom udjelu Nb_2O_5 za stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10V-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** i (b) preklapanje *super-master* krivulja električne provodnosti dobivenih Summerfieldovim postupkom skaliranja za sva stakla iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** te stakla s 20–35 % Nb_2O_5 u seriji **35Na10V-PNb** i stakla s 15–25 % Nb_2O_5 u seriji **35Na25V-PNb** uz primjenu faktora pomaka po x -osi s obzirom na referentnu *super-master* krivulju stakala iz serije **35Na-PNb**. Linije koje povezuju točke na slici (a) su vodilja za oko.

Nastajanjem dominantno niobatne mreže, L prestaje pratiti trend σ_{DC} , te dok σ_{DC} pada, L naglo raste, ukazujući na to da se dinamika kretanja iona Na^+ na kraćim udaljenostima razlikuje od njihove dinamike na duljim udaljenostima. Ovo ponašanje može se povezati s visokom koncentracijom negativno nabijenih jedinica NbO_6 u dominantno niobatoj mreži, koje imaju inhibirajući učinak na gibanje iona Na^+ dugog doseg.

Usporedbom vrijednosti L u ovim serijama, očito je da je porast najizraženiji u seriji **35Na-PNb**, što odražava ponašanje uočeno u vrijednostima σ_{DC} . Štoviše, te su razlike u izravnoj korelaciji s vrijednostima faktora pomaka, pri čemu serija **35Na-PNb** pokazuje najširi raspon (0,03–0,87) u usporedbi sa serijama **35Na10Zn-PNb** (0,05–0,70), **35Na10Al-PNb** (0,02–0,56) i **35Na10V-PNb** (0,05–0,25).

Širi raspon vrijednosti L opaženih u seriji **35Na-PNb** mogao bi biti u izravnoj korelaciji s bržim prijenosom iona Na^+ , što je povezano s najvećim skokom vrijednosti σ_{DC} u ovoj seriji. Nasuprot tome, serije **35Na10Zn-PNb**, **35Na10Al-PNb** i **35Na10V-PNb** pokazuju užu raspon vrijednosti L i faktora pomaka, u skladu s manjim rasponom vrijednosti σ_{DC} u tim serijama. Međutim, serija **35Na10V-PNb** se ističe nešto višim vrijednostima L u području sastava $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}15\%$, dok stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 20\%$ prate trend ostalih triju serija.

Važno je istaknuti da stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0\text{--}15\%$ iz serije **35Na10V-PNb** pokazuju promjene u obliku *master* krivulja provodnosti pri dodatku Nb_2O_5 , što upućuje na to da nastajanjem miješane Nb-P mreže u prisutnosti 10 % V_2O_5 dolazi do značajnih promjena u lokalnom strukturnom okruženju iona Na^+ . Takva promjena oblika *master* krivulje provodnosti također je uočena u staklu s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 10\%$ iz serije **35Na25V-PNb**, u kojem dolazi do transformacije strukture u miješanu Nb-V-P mrežu.

Ovi rezultati jasno upućuju na to da početni dodatak Nb_2O_5 miješanoj V-P mreži u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb** uzrokuje značajne strukturne promjene, stvarajući različito lokalno strukturno okruženje za ione Na^+ . Treba istaknuti da u serijama **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb** ne dolazi do promjene oblika *master* krivulja provodnosti, što dodatno potvrđuje složeni utjecaj miješane Nb-V-P mreže na transport iona Na^+ .

S prijelazom strukture u dominantno niobatnu mrežu (*područje III*) u serijama **35Na10V-PNb** i **35Na25V-PNb**, oblik *master* krivulja provodnosti više se ne mijenja, a preklape li se njihove *super-master* krivulje s onima iz serija **35Na-PNb**, **35Na10Zn-PNb** i **35Na10Al-PNb**, može se uočiti da posjeduju identičan oblik (slika 70(b)), potvrđujući da sve serije u danom području sastava posjeduju slično strukturno okruženje za prijenos iona Na^+ .

4.6. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena

Odabrani uzorci stakala i staklo-keramika ispitani su kao katalizatori u reakcijama epoksidacije ciklooktena, koja je odabrana kao modelna reakcija zbog industrijskog značaja njenih produkata. Epoksidi, poput ciklookten-epoksida, koriste se kao ključni intermedijari u proizvodnji epoksidnih smola, koje nalaze primjenu u građevinskoj industriji kao adhezivi, ljepila i zaštitne prevlake, poput izolacijskih podova otpornih na korozivne kemikalije,²⁷⁴ a zbog svoje visoke reaktivnosti, također se koriste u sintezi složenih organskih molekula.²⁷⁵

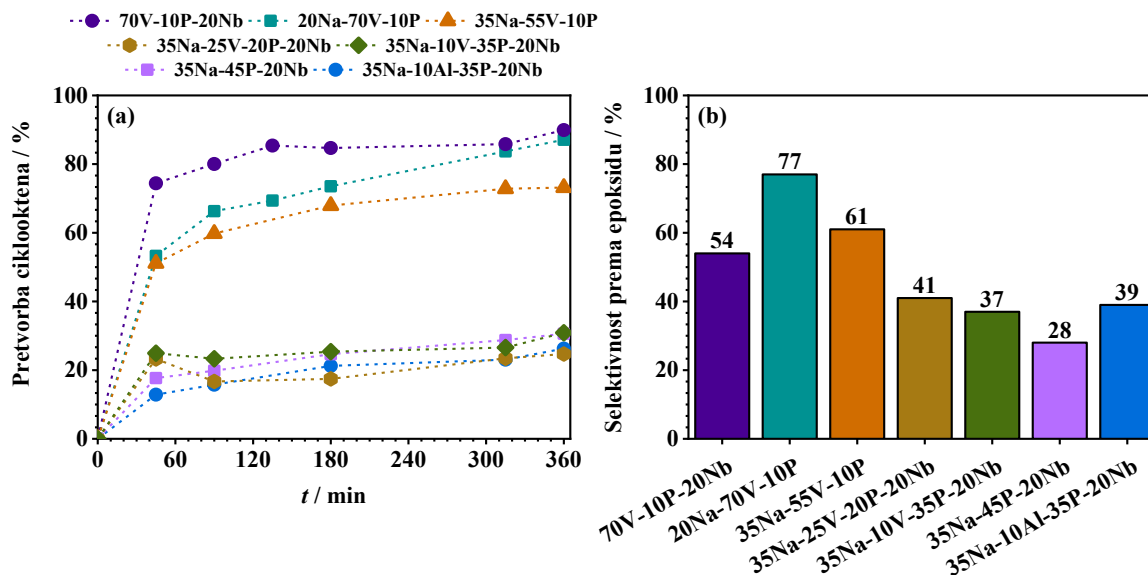
Katalitička ispitivanja provedena su na uzorcima iz serije **K** (tablica 10),²⁷⁶ koja obuhvaća stakla i staklo-keramike s optimalnim fizikalnim svojstvima. Iz serija **35Na10V-PNb**, **35Na25V-PNb**, **35Na-PNb** i **35Na10Al-PNb** odabrana su stakla s $\chi(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 20 \%$, koja pokazuju maksimalnu električnu provodnost i/ili termičku stabilnost. Uz to, na temelju prijašnjih istraživanja koja ukazuju na ključnu ulogu vanadija u katalitičkoj aktivnosti,^{46,47} dodatno su pripremljeni uzorci iz serije **Na/Nb-V-10P** s visokim množinskim udjelom V_2O_5 ($\chi \geq 55 \%$), za koje se očekuje da će postići najvišu katalitičku učinkovitost.^{39,198}

4.6.1. Ispitivanje katalitičkih svojstava stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena

Stakla i staklo-keramike iz serije **K** ispitani su kao KAT u reakcijama epoksidacije ciklooktena kao supstrata, uz otopinu TBHP u dekanu kao oksidans ($n_{\text{KAT}} = 1,8 \text{ mmol}$). Najveću katalitičku aktivnost pokazuju uzorci **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P**, uz čiji dodatak pretvorba ciklooktena iznosi između 73 % za uzorak **35Na-55V-10P** i 90 % za uzorak **70V-10P-20Nb** (slika 71(a) i Dodatak, tablica D2). Ostali ispitivani KAT pokazuju slabiju katalitičku aktivnost, s pretvorbom ciklooktena između 26 % i 30 % nakon 6 h reakcije.

Sličan trend uočen je i kod selektivnosti prema željenom epoksidu te uzorci **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** pokazuju visoke vrijednosti u odnosu na preostale KAT. Najvišu selektivnost od 77 % postiže uzorak **20Na-70V-10P**, a slijede ga uzorci **35Na-55V-10P** i **70V-10P-20Nb** sa selektivnošću od 61 % odnosno 54 % (slika 71(b)). Selektivnost prema epoksidu za uzorke **35Na-10V-35P-20Nb**, **35Na-25V-20P-20Nb** i **35Na-10Al-35P-20Nb** iznosi ~40 %, dok uzorak **35Na-45P-20Nb** pokazuje najnižu vrijednost od 28 %.

Vrijedi zamijetiti da uzorci koji sadrže najveći udio vanadija ($\chi(\text{V}_2\text{O}_5) = 55\text{--}70\%$) pokazuju najbolja katalitička svojstva, podupirući koncept da su materijali koji sadrže vanadij vrlo učinkoviti kao KAT u reakcijama epoksidacije.^{39,198}



Slika 71. (a) Pretvorba ciklooktena u vremenu i (b) selektivnost katalizatora prema epoksidu. $n_{\text{KAT}} = 1,8$ mmol. Oksidans: TBHP u dekanu.

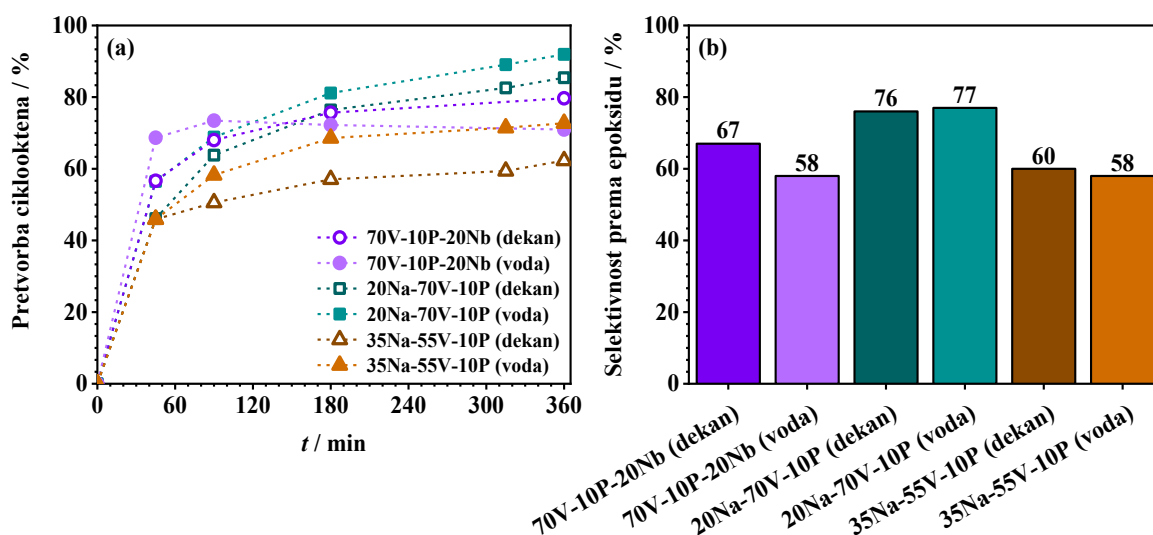
Svi ispitani uzorci su slabo topljivi u danom reakcijskom mediju te ih je moguće regenerirati filtracijom. Kako bi se proučila njihova strukturna stabilnost, provedena je IR-ATR analiza KAT prije i nakon reakcije (Dodatak, slika D22), čime je potvrđeno da ispitivana stakla i staklo-keramike ostaju nepromijenjeni nakon katalitičke reakcije što svjedoči njihovoj strukturnoj stabilnosti.

Budući da uzorci **70V-10P-20Nb** i **20Na-70V-10P** pokazuju najbolju katalitičku aktivnost, te ih je moguće reciklirati u iskorištenju od 85 %, proveden je drugi krug katalitičke reakcije epoksidacije ciklooktena te su rezultati prikazani na slici D23 i tablici D3 u Dodatku. Katalitička aktivnost oba KAT nešto je niža u odnosu na prvi krug reakcije, no ostaje visoka te pretvorba ciklooktena za uzorke **70V-10P-20Nb** i **20Na-70V-10P** iznosi 72 % i 67 %, dok selektivnost prema željenom epoksidu za oba KAT iznosi ~70 %.

Slijedeći načela zelene kemije, za tri uzorka koja su pokazala najbolja katalitička svojstva, **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P**, dodatno je ispitan utjecaj zamjene organskog otapala u kojem je dostupan oksidans, dekana, s vodom, te su katalitičke reakcije epoksidacije ciklooktena provedene uz (i) TBHP u dekanu kao oksidans i (ii) TBHP u vodi kao oksidans uz dvostruko manju količinu KAT ($n_{\text{KAT}} = 0,9$ mmol).

Kao što se može uočiti na slici 72(a) i tablici D4 u Dodatku, katalitička aktivnost uzorka **70V-10P-20Nb** nešto je veća kada se kao oksidans koristi TBHP u dekanu (80 %), no vrlo dobre rezultate pokazuju i ispitivanja katalitičke aktivnosti s TBHP u vodi kao oksidansom (71 %). S druge strane, uzorci **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** postižu veću pretvorbu ciklooktena u vodenom (92 i 73 %) nego u organskom mediju (85 i 62 %). Pritom se uzorak **20Na-70V-10P** ističe najboljom katalitičkom aktivnošću, te u oba reakcijska medija, dekanu i vodi, ona pada u nizu **20Na-70V-10P** > **70V-10P-20Nb** > **35Na-55V-10P**.

Selektivnost prema željenom epoksidu pokazuje sličan trend, te uzorak **20Na-70V-10P** postiže najvišu selektivnost od ~77 %, neovisno o korištenom otapalu, a slijedi ga uzorak **70V-10P-20Nb** koji pokazuje nešto veću selektivnost u dekanu (67 %) nego u vodi (58 %) (slika 72(b)). Od triju testiranih KAT, najnižu selektivnost od ~60 % u oba otapala pokazuje uzorak **35Na-55V-10P**.



Slika 72. Utjecaj vrste otapala na (a) pretvorbu ciklooktena u vremenu i (b) selektivnost prema epoksidu uz uzorke iz serije **K** kao katalizatore. $n_{\text{KAT}} = 0,9$ mmol. Oksidans: TBHP u dekanu i TBHP u vodi.

Dobivene je rezultate zanimljivo usporediti s onima dobivenima uz količinu KAT od 1,8 mmol te uz TBHP u dekanu, gdje uzorci **70V-10P-20Nb** i **20Na-70V-10P** pokazuju gotovo istu katalitičku aktivnost. No, uz dvostruko manju količinu KAT ($n_{\text{KAT}} = 0,9$ mmol), razlika u katalitičkoj aktivnosti ovih dvaju KAT postaje izraženija te, dok uzorak **20Na-70V-10P** zadržava visoku aktivnost, za uzorak **70V-10P-20Nb** pretvorba ciklooktena pada za 10 %.

Ovi se rezultati mogu povezati sa strukturnim značajkama istraživanih materijala. Naime, Ramanovi spektri ovih dvaju uzoraka međusobno su vrlo slični te njima dominiraju vrpce koje opisuju vibracije vanadatnih jedinica povezanih u lance (Dodatak, slika D24),

a koje potencijalno doprinose visokoj katalitičkoj aktivnosti koju ovi uzorci pokazuju.^{40, 192} No, razlika između ova dva uzorka jest u tome da je uzorak **70V-10P-20Nb** staklo, dok je uzorak **20Na-70V-10P** staklo-keramika koja sadrži 57 % masenog udjela kristalne faze $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (239391-ICSD),²⁷⁷ a ostatak od 43 % pripada preostaloj amorfnoj matrici (Dodatak, slika D25). Čini se da prisutnost kristalne faze u amorfnoj matrici uzorka **20Na-70V-10P** dodatno doprinosi njegovoj katalitičkoj aktivnosti.

Nadalje, uzorak **35Na-55V-10P** također je staklo-keramika te se sastoji od kristalne faze $\text{Na}_{1,164}\text{V}_3\text{O}_8$ (164514-ICSD)²⁷⁸ masenog udjela 14 % i ostatka od 86 % koji pripada amorfnoj matrici (Dodatak, slika D25). Ramanov spektar ovog uzorka nalik je onima uzoraka **70V-10P-20Nb** i **20Na-70V-10P**, što objašnjava razlog visoke pretvorbe ciklooktena za ovaj uzorak. Ipak, njegova je aktivnost niža u usporedbi s uzorcima s višim udjelom vanadija, što dodatno doprinosi pretpostavci da je visok udio vanadija ključan za postizanje visoke katalitičke aktivnosti ovih materijala.

4.6.2. Usporedba električnih i katalitičkih svojstava stakala i staklo-keramika

Uz ispitivanje katalitičkih svojstava, električna svojstva svih uzoraka iz serije **K** istražena su metodom impedancijske spektroskopije, a pripadajuće vrijednosti σ_{DC} pri 30 °C i E_{DC} dane su u tablici 23 te na slika D26 u Dodatku, a detaljna analiza električnih svojstava nalazi se u Dodatku (slika D27).

Tablica 23. Vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , pri 30 °C i aktivacijske energije za DC provodnost, E_{DC} , te relativni udio iona V^{4+} , $\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{uk}}$, za uzorke iz serije **K**

Uzorak	$\sigma_{\text{DC}, 30^\circ\text{C}} / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$E_{\text{DC}} / \text{eV}$	$\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{uk}} / \%$
70V-10P-20Nb	$1,34 \times 10^{-5}$	0,33	10,3
20Na-70V-10P	$1,34 \times 10^{-5}$	0,36	9,0
35Na-55V-10P	$5,50 \times 10^{-9}$	0,48	3,4
35Na-25V-20P-20Nb	$2,37 \times 10^{-11}$	0,74	7,4
35Na-10V-35P-20Nb	$3,29 \times 10^{-10}$	0,65	20,5
35Na-10Al-35P-20Nb	$3,44 \times 10^{-9}$	0,62	-
35Na-45P-20Nb	$1,08 \times 10^{-8}$	0,58	-

Kao što se može uočiti u tablici 23, uzorci bogati vanadijem, staklo **70V-10P-20Nb** i staklo-keramika **20Na-70V-10P**, postižu najviše vrijednosti σ_{DC} , reda veličine $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, što je 4–6 redova veličine više u odnosu na ostale ispitivane uzorke. Visoka DC provodnost uzoraka **70V-10P-20Nb** i **20Na-70V-10P** može se povezati s visokim množinskim udjelom vanadija ($\chi(\text{V}_2\text{O}_5) = 70 \%$) koji sudjeluje u polaronskom transportu.

S druge strane, staklo-keramika **35Na-55V-10P** pokazuje znatno nižu vrijednost σ_{DC} , reda veličine $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, što se može pripisati manjem ukupnom udjelu V_2O_5 ($\chi = 55 \%$), te prisutnosti kristalne faze $\text{Na}_{1.164}\text{V}_3\text{O}_8$, jer kristalizacijom ove faze dolazi do smanjenja udjela vanadija u amorfoj matrici, a slaba povezanost kristalnih zrna otežava stvaranje vodljivih puteva za polaronski transport, dodatno smanjujući električnu provodnost. Osim toga, smanjenju polaronske vodljivosti u ovom uzorku dodatno doprinosi manji relativni udio iona V^{4+} (3,4 %), odnosno manjak $\text{V}^{5+}-\text{V}^{4+}$ parova dostupnih za polaronski transport.

Nadalje, temperaturna ovisnost σ_{DC} pokazuje Arrheniusovo ponašanje (Dodatak, slika D26), pri čemu σ_{DC} raste s porastom temperature, što je karakteristično za poluvodičke materijale. Vrijednosti E_{DC} , određene iz nagiba $\log(\sigma_{DC}T)$ u ovisnosti o $1000/T$, kreću se u rasponu od 0,33–0,74 eV (tablica 23), što je u skladu s prethodno dokumentiranim vrijednostima za stakla sličnih sastava iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^{32,74} i $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$.^{34,86} Uočeni trend aktivacijske energije s obzirom na sastav proučavanih stakala i staklo-keramika u skladu je s različitim mehanizmima električne vodljivosti koje ovi uzorci pokazuju. Uzorci **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P**, koji pokazuju čistu polaronsku vodljivost, postižu najniže vrijednosti E_{DC} u rasponu od 0,33–0,48 eV, dok se vrijednosti E_{DC} ionski vodljivih uzoraka nalaze u rasponu od 0,58–0,74 eV.

Rezultati ovog istraživanja pokazuju podudaranje trendova električnih i katalitičkih svojstava odabranih stakala i staklo-keramika, pri čemu uzorci **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P**, koji pokazuju najbolja katalitička svojstva, visoku katalitičku aktivnost i selektivnost prema epoksidu pri različitim reakcijskim uvjetima, ujedno pokazuju i najvišu električnu provodnost, što je povezano s visokim udjelom V_2O_5 . Stoga se može zaključiti da visok udio vanadija ima ključnu ulogu u katalitičkoj aktivnosti i poboljšanju električnih svojstava proučavanih materijala, koja su blisko povezana s transportom elektrona u redoks parovima $\text{V}^{5+}-\text{V}^{4+}$.

4.7. Katalitička svojstva odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama dekarboksilacije viših masnih kiselina

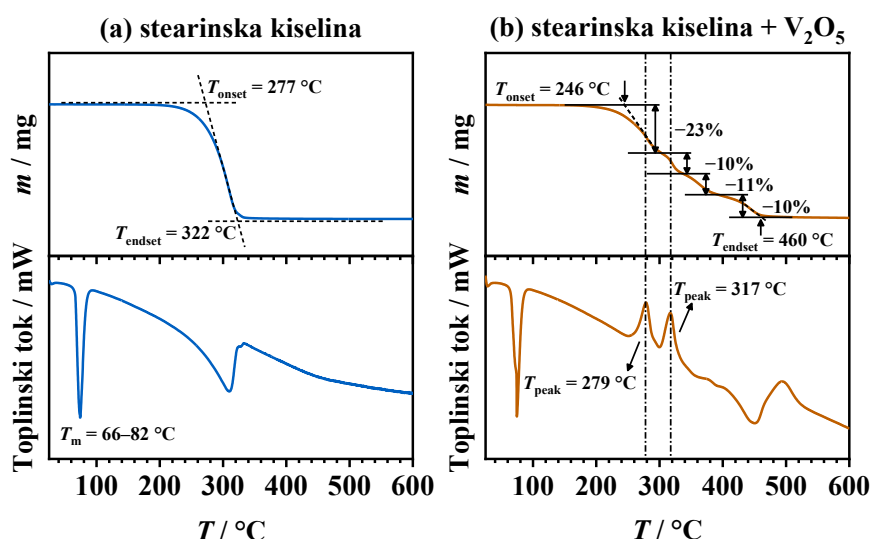
Uzorci iz serije **K** također su ispitani kao katalizatori u reakcijama dekarboksilacije viših masnih kiselina, čime nastaju dugolančasti zasićeni ugljikovodici poput *n*-heptadekana, koji ima važnu ulogu u proizvodnji obnovljivih dizel goriva nove generacije, poboljšavajući kvalitetu goriva, termičku stabilnost i otpornost k oksidaciji.^{208,209}

Utjecaj dodatka KAT na termičku razgradnju viših MK ispitan je TG/DSC analizom.²⁷⁹ Kao modelni sustav MK, odabrana je stearinska kiselina, a dodatno su testirane oleinska i palmitinska kiselina. Kako bi se stekao dublji uvid u termički raspad MK uz dodatak KAT, provedeni su eksperimenti pomoću spregnutog TGA-IR sustava uz čistu stearinsku kiselinu kao modelni sustav, i stearinsku kiselinu pomiješanu s uzorkom **70V-10P-20Nb**. Razvoj CO₂ uslijed termičkog raspada stearinske kiseline ispitan je spregnutim STA-QMS-IR sustavom.

4.7.1. Ispitivanje katalitičkih svojstava stakala i staklo-keramika u termičkoj razgradnji masnih kiselina metodom TGA

Budući da na rezultate TGA i DSC analize uvelike utječu faktori kao što su materijal posudice u kojoj se nalazi uzorak, te vrsta plina, odnosno atmosfera u kojoj se eksperiment provodi, u svrhu izučavanja termičkog raspada MK, važno je optimirati postavke i odabrati pogodne uvjete za provedbu ovih eksperimenata. Stoga su u prvom koraku provedena preliminarne ispitivanja kojima je istražen utjecaj vrste materijala posudice i vrste plina na rezultate termičke analize raspada MK. Kao modelni sustav, odabrana je stearinska kiselina te su provedeni eksperimenti u posudicama načinjenima od različitih materijala: Pt, Al i Al₂O₃, te u struji N₂ odnosno O₂, a dobiveni rezultati detaljno su opisani u Dodatku (slika D29).

Na temelju prikupljenih rezultata, za provedbu eksperimenata termičke razgradnje MK odabrani su platinski lončići i atmosfera N₂. Kao što se može uočiti na slici 73(a), stearinska kiselina se tali u temperaturnom rasponu od 66–82 °C, te se razgrađuje u jednom koraku, s temperaturom početka raspada, T_{onset} , od 277 °C i temperaturom završetka raspada, T_{endset} , od 322 °C, što je u skladu s literaturnim podacima.^{280–282} Također, parametri termičke razgradnje, T_{onset} i T_{endset} , određeni za oleinsku i palmitinsku kiselinu dobro se slažu s podacima iz literature.^{283,284}



Slika 73. TG i DSC krivulje termičkog raspada (a) stearinske kiseline u platinskoj posudici uz protok N_2 i (b) stearinske kiseline pomiješane s komercijalno dostupnim V_2O_5 .

Budući da stakla i staklo-keramike korišteni u ulozi KAT sadrže različite udjele V_2O_5 (do $\chi = 70\%$), kao standard u ispitivanju termičke razgradnje MK potpomognute dodatkom KAT, odabran je komercijalno dostupan V_2O_5 . Na slici 73(b) prikazane su TG i DSC krivulje termičkog raspada stearinske kiseline pomiješane s V_2O_5 u omjeru 1 : 1 u protoku N_2 . Dobiveni rezultati ukazuju da se pad mase, koji odgovara raspadu stearinske kiseline, u prisutnosti V_2O_5 , događa u četiri koraka. Dok prvim dvama koracima raspada u TG krivulji odgovaraju dva egzotermna signala u DSC krivulji pri 279°C i 317°C , posljednja dva koraka raspada popraćena su endotermnim signalima. Temperatura početka raspada stearinske kiseline pritom iznosi 246°C te završava pri 460°C .

Premda je dodatkom V_2O_5 uočeno znatno sniženje temperature početka raspada stearinske kiseline s 277°C na 245°C , širi temperaturni raspon i složeni profil raspada upućuju na nepovoljan utjecaj V_2O_5 na termičku razgradnju stearinske kiseline te naglašavaju potrebu za detaljnijom analizom utjecaja V_2O_5 na procese uočene TG/DSC analizom. Vraćajući se na dva egzotermna signala, treba napomenuti da je za kristalni V_2O_5 u literaturi pronađeno slično termičko ponašanje povezano s procesima oksidacije VO_2 nečistoće u V_2O_5 i rekristalizacije V_2O_5 .^{285–289} Stoga su dodatno provedene TG i DSC analiza korištenog V_2O_5 u protoku O_2 i N_2 .

Dobiveni rezultati pokazuju da u temperaturnom rasponu od $25-1000^{\circ}\text{C}$ u atmosferi O_2 odnosno u temperaturnom rasponu od $25-600^{\circ}\text{C}$ u atmosferi N_2 (Dodatak, slika D30) ne dolazi do značajnog pada mase te je jedini zamijećeni proces u DSC krivulji taljenje V_2O_5 s početkom pri $\sim 660^{\circ}\text{C}$ i završetkom pri $\sim 688^{\circ}\text{C}$. Premda je na ovaj način potvrđeno da čisti V_2O_5 ne

podliježe uočljivim promjenama pod utjecajem zagrijavanja te da je stabilan u širokom temperaturnom rasponu, spomenuti se procesi oksidacije i rekristalizacije ne mogu u potpunosti isključiti zbog mogućnosti interakcije V_2O_5 i stearinske kiseline prilikom termičkog tretmana.

Za razliku od komercijalno dostupnog V_2O_5 , svi uzorci stakala i staklo-keramika u ulozu KAT pomiješani sa stearinskom kiselinom u omjeru 1 : 1 pokazuju pad mase u jednom koraku, kao što je prikazano na slici D31(a) u Dodatku. Osim toga, u DSC krivuljama priređenih smjesa stearinske kiseline i KAT ne uočavaju se dodatni egzotermni procesi, te je raspad stearinske kiseline uz dodatak KAT nalik raspadu čiste stearinske kiseline koja pokazuje jedan endotermni proces (Dodatak, slika D31(b)). Navedeno upućuje da su ispitivana stakla i staklo-keramike potencijalno bolji izbor kao KAT za termičku razgradnju MK u odnosu na komercijalno dostupni V_2O_5 , te da njihov dodatak ne dovodi do složenog procesa raspada kakav je uočen uz dodatak V_2O_5 .

Nadalje, eksperimenti provedeni s oleinskom kiselinom kao supstratom pokazuju isto ponašanje (Dodatak, slika D32). No, za razliku od prvih dviju MK, palmitinska kiselina pokazuje drugačiji profil raspada te bilježi pad mase u tri koraka (Dodatak, slika D33). Termogram smjese palmitinske kiseline i uzorka **20Na-70V-10P** pokazuje isto ponašanje, dok dodatak ostalih KAT palmitinskoj kiselini rezultira raspadom u jednom koraku.

Na temelju dobivenih TG/DSC krivulja, određeni su sljedeći parametri: temperatura početka, T_{onset} , i završetka, T_{endset} , termičkog raspada MK, razlika između temperature početka raspada MK i MK pomiješane s KAT, $T_{onset} (MK) - T_{onset} (MK + KAT)$, i razlika između temperature završetka i početka raspada, $T_{endset} - T_{onset}$, MK u ovisnosti o dodatku različitih KAT. Utjecaj dodatka različitih KAT na dane parametre termičkog raspada MK opisan je u tablici D7 u Dodatku i na slici 74.

U slučaju prvih dvaju supstrata, stearinske i oleinske kiseline, uočen je pomak temperatura početka i završetka raspada prema nižim vrijednostima (slika 74(a,b) i Dodatak, tablica D7) uslijed dodatka različitih KAT. Palmitinska kiselina također bilježi pomak temperatura početka raspada prema nižim vrijednostima s dodatkom različitih KAT, no temperatura završetka raspada bilježi obrnuti trend te se pomiče prema višim vrijednostima.

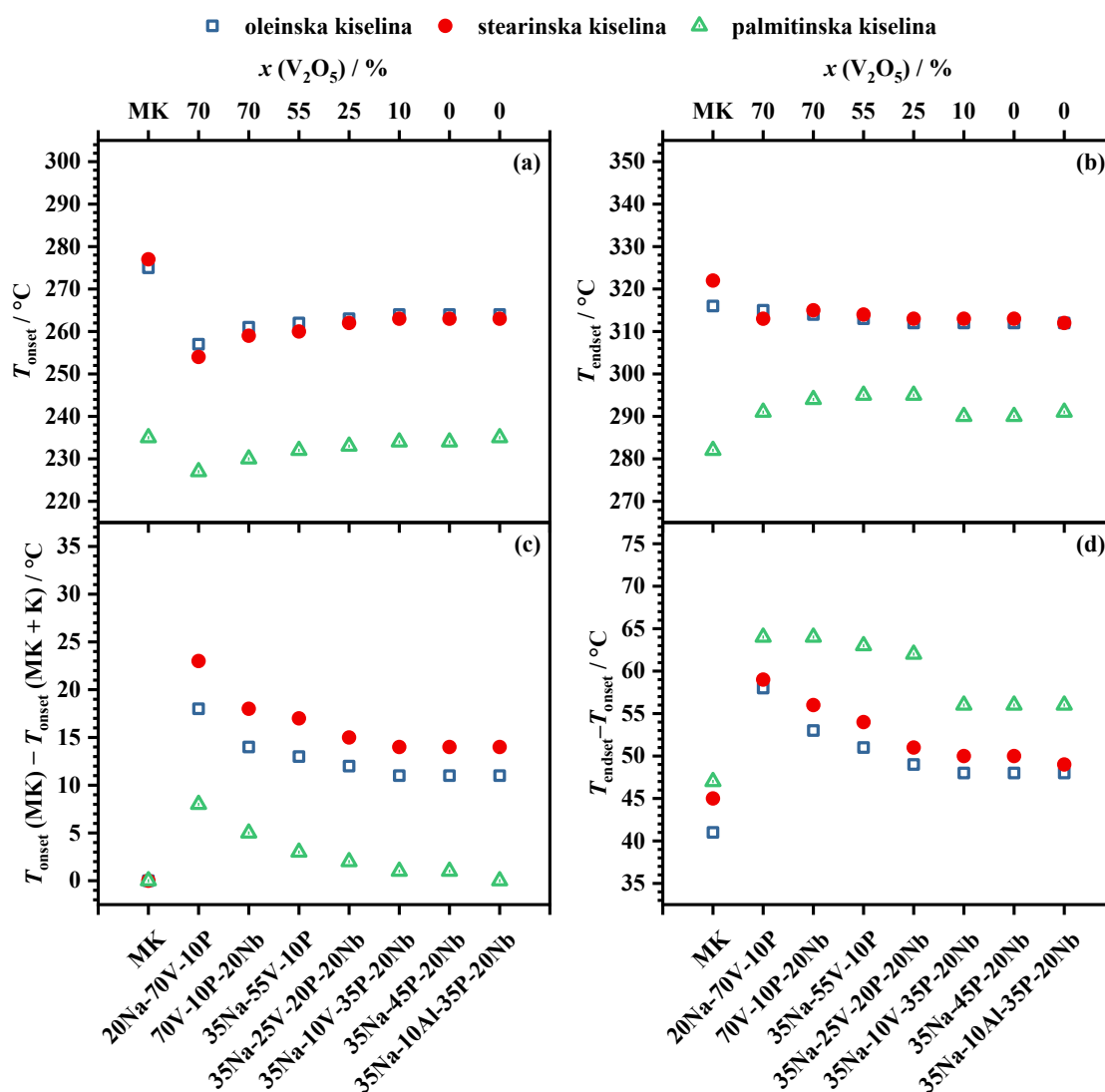
Dok dodatak različitih KAT stearinskoj kiselini rezultira smanjenjem temperature početka raspada za 14–23 °C, u slučaju oleinske i palmitinske kiseline taj je raspon nešto užu te iznosi od 11–18 °C odnosno 0–8 °C (slika 74(c) i Dodatak, tablica D7). Slično je ponašanje uočeno i u slučaju temperature završetka raspada, koja je snižena s 322 °C za čistu stearinsku kiselinu

na vrijednosti u rasponu od 311–315 °C dodatkom različitih KAT. Učinak sniženja temperature završetka raspada slabije je izražen u slučaju oleinske kiseline te se završetak raspada uz dodatak KAT uočava u rasponu od 312–315 °C u odnosu na 316 °C za čistu oleinsku kiselinu. Posljedično, cijeli proces raspada ovih dviju MK pomaknut je prema nižim temperaturama. Kao što je prethodno spomenuto, dodatak KAT palmitinskoj kiselinu ima suprotan učinak, pri čemu temperatura završetka raspada palmitinske kiseline bilježi porast s 282 °C na 290–295 °C, ovisno o dodatku različitih KAT.

Za sva tri supstrata, promjene u vrijednostima temperatura početka i završetka raspada rezultiraju širim temperaturnim područjem u kojemu se događa proces raspada, što se može uočiti u većim vrijednostima razlike između temperatura završetka i početka raspada, $T_{\text{endset}} - T_{\text{onset}}$, MK u ovisnosti o dodatku različitih KAT u odnosu na čistu MK (slika 74(d) i Dodatak, tablica D7). Zanimljivo je istaknuti trendove ovisnosti proučavanih parametara termičkog raspada MK o vrsti korištenih stakala i staklo-keramika u ulozi KAT, a koji su poredani prema padajućem udjelu V_2O_5 u svom sastavu. Naime, uzorak **20Na-70V-10P** pokazuje najsnažniji utjecaj na proučavane termičke parametre te značajno snižava temperature početka i završetka raspada MK. To je posebno istaknuto u slučaju stearinske kiseline kojoj snižava temperaturu početka raspada za 24 °C i temperaturu završetka raspada za 11 °C.

Kako se udio V_2O_5 smanjuje od 70 % za uzorke **70V-10P-20Nb** i **20Na-70V-10P**, preko 55 % u uzorku **35Na-55V-10P** i 25 % u uzorku **35Na-25V-20P-20Nb**, do 10 % u uzorku **35Na-10V-35P-20Nb**, tako se uočava porast temperature početka raspada (slika 74(a) i Dodatak, tablica D7) te ona postiže ustaljenu vrijednost za uzorke koji ne sadrže V_2O_5 , **35Na-45P-20Nb** i **35Na-10Al-35P-20Nb**. Slabljenje utjecaja dodanog KAT s padom udjela V_2O_5 također se može jasno uočiti u padajućem trendu razlike između temperatura početka raspada MK i MK pomiješane s KAT (slika 74(c) i Dodatak, tablica D7).

Rezultati dobiveni ovim eksperimentom slijede katalitičku aktivnost stakala i staklo-keramika u reakciji epoksidacije ciklooktena. Najveća aktivnost i selektivnost prema željenom produktu povezana je s visokim udjelom V_2O_5 te se uzorci **70V-10P-20Nb**, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** ističu svojom visokom aktivnošću i selektivnošću prema željenom epoksidu, dok ostali uzorci, koji imaju nizak udio V_2O_5 ili ga uopće ne sadrže, pokazuju niske vrijednosti aktivnosti i selektivnosti. Zamijećeni se trend preslikava i na utjecaj dodatka ovih KAT na termičku razgradnju MK te upućuje na to da upravo udio vanadija ima ključnu ulogu u katalitičkoj aktivnosti izučavanih stakala i staklo-keramika.



Slika 74. Utjecaj dodatka različitih katalizatora i množinskog udjela V_2O_5 na vrijednosti temperature (a) početka, T_{onset} , i (b) završetka, T_{endset} , termičkog raspada viših masnih kiselina, (c) razliku između temperature početka raspada više masne kiseline i više masne kiseline pomiješane s katalizatorom, $T_{\text{onset}}(\text{MK}) - T_{\text{onset}}(\text{MK} + \text{KAT})$, i (d) razliku između temperature završetka i početka raspada, $T_{\text{endset}} - T_{\text{onset}}$, više masne kiseline.

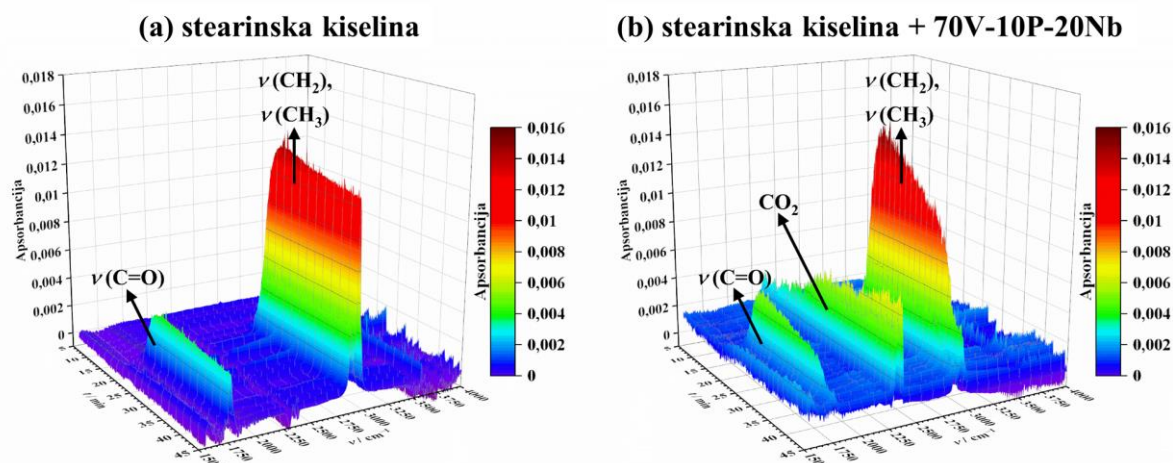
Osim samog udjela V_2O_5 , u katalitičkoj aktivnosti proučavanih stakala i staklo-keramika važnu ulogu može imati i udio reduciranih iona vanadija u oksidacijskom stanju +4. Naime, ion V^{4+} (elektronska konfiguracija $[\text{Ar}]3d^1$) posjeduje djelomično popunjenu 3d orbitalu, što može doprinijeti katalitičkoj aktivnosti poboljšanim transferom elektrona sa supstrata (MK) na KAT i na taj način pospiješiti raspad MK.²⁹⁰ Zanimljivo je zamijetiti da uzorak **20Na-70V-10P**, koji je dobiven spontanom kristalizacijom, ujedno pokazuje najbolja katalitička svojstva u ispitivanju raspada svih triju MK. Navedeno je uočeno i prilikom ispitivanja katalitičke aktivnosti u reakcijama epoksidacije ciklooktena, dodatno potvrđujući da bi prisutnost kristalne faze u uzorku **20Na-70V-10P** mogla doprinositi njegovoj poboljšanoj katalitičkoj aktivnosti.

4.7.2. Ispitivanje utjecaja dodatka katalizatora na termičku razgradnju stearinske kiseline spregnutim sustavom TGA-IR

Kako bi se stekao dublji uvid u termički raspad MK uz dodatak KAT, provedeni su eksperimenti pomoću spregnutog TGA-IR sustava. Mjerenju su podvrgnuti uzorci čiste stearinske kiseline kao modelnog sustava, i stearinske kiseline pomiješane s uzorkom **70V-10P-20Nb** u omjeru 1 : 1. Uzorak stakla **70V-10P-20Nb** pritom je odabran kao KAT u ovom eksperimentu jer je pokazao visoku strukturnu i termičku stabilnost te prilično dobra katalitička svojstva u reakcijama epoksidacije ciklooktena i termičkog raspada viših MK.

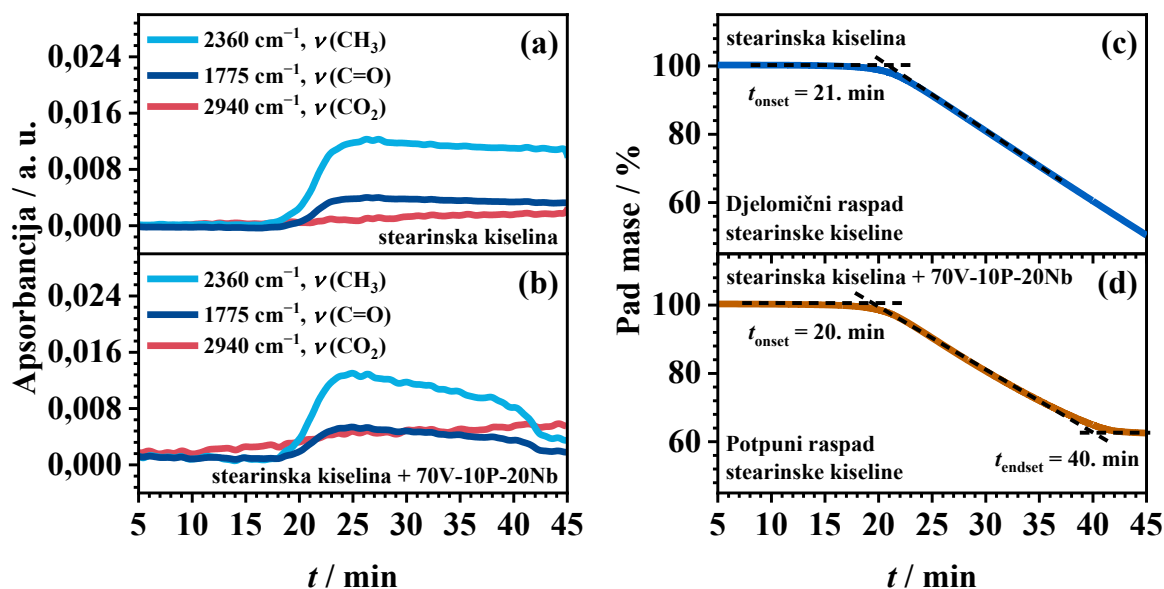
Pri odabiru temperature 2. (izotermalnog) koraka od 250 °C, u obzir su uzeti sljedeći faktori. Budući da vrelišta stearinske kiseline i produkata koji nastaju raspadom u atmosferi N₂, *n*-heptadekan i heptadeken, redom iznose 361, 302 i 300 °C, eksperimenti su osmišljeni tako da temperatura izotermalnog koraka ne premašuje 300 °C. Ograničavajući faktor također predstavljaju i karakteristike spregnutog TGA-IR sustava u kojemu je FTIR spektrometar moguće kondicionirati do maksimalne temperature od 300 °C, dok više temperature imaju štetan učinak na optiku uređaja. Osim toga, rezultati TG mjerenja opisani u prethodnom poglavlju, pokazali su da raspad stearinske kiseline uz dodatak KAT započinje u rasponu od 253–263 °C, ovisno o vrsti dodanog KAT. Uz to, rezultati istraživanja termičkog raspada stearinske kiseline pokazali su da niže temperature i kraće vrijeme trajanja termičkog tretmana pogoduju nastanku dugolančastih zasićenih ugljikohidrata kao što je *n*-heptadekan, dok pri višim temperaturama dolazi do nastanka nepoželjnih težih produkata kao što su ketoni, a dulje vrijeme reakcije rezultira kreiranjem pri čemu nastaju kraći alkeni i alkani.^{211,212,219}

Dobiveni rezultati prikazani su u obliku 3D mapa koje pokazuju promjenu u vrijednostima apsorpcije u ovisnosti o valnom broju, ν , i vremenu, t (slika 75). U oba slučaja može se uočiti da se u otprilike 20. minuti počinju javljati vrpce u područjima od 2800–3000 cm⁻¹, 2280–2400 cm⁻¹ i 1750 cm⁻¹, što odgovara trenutku kada analizirani uzorci dostignu temperaturu od 250 °C. Vrpce u području od 2800–3000 cm⁻¹ opisuju vibracije istezanja metilnih, $\nu(\text{CH}_3)$, i metilenskih, $\nu(\text{CH}_2)$, skupina, vrpce u području od 2280–2400 cm⁻¹ karakteristične su za CO₂ koji se oslobađa prilikom dekarboksilacije MK, a vrpca pri ~1750 cm⁻¹ odgovara vibracijama istezanja karbonilne skupine, $\nu(\text{C=O})$.²¹³



Slika 75. 3D mape koje prikazuju promjenu u vrijednostima apsorbancije u ovisnosti o valnom broju, ν , i vremenu, t , za (a) čistu stearinsku kiselinu i (b) stearinsku kiselinu pomiješanu s uzorkom **70V-10P-20Nb**.

Izoliraju li se iz IR spektara vrpce s maksimumima pri $\sim 2940\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1775\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju skupini CH_3 , CO_2 i vezi $\text{C}=\text{O}$, moguće je pratiti promjenu u vrijednostima apsorbancije u vremenu. Dok je vrpca koja odgovara CO_2 u slučaju čiste stearinske kiseline vrlo slaba te pokazuje tek blagi porast intenziteta (slika 76(a)), stearinska kiselina pomiješana s uzorkom **70V-10P-20Nb** pokazuje snažnu vrpcu CO_2 čiji intenzitet raste kako raspad napreduje (slika 76(b)), upućujući na uspješnu dekarboksilaciju stearinske kiseline.



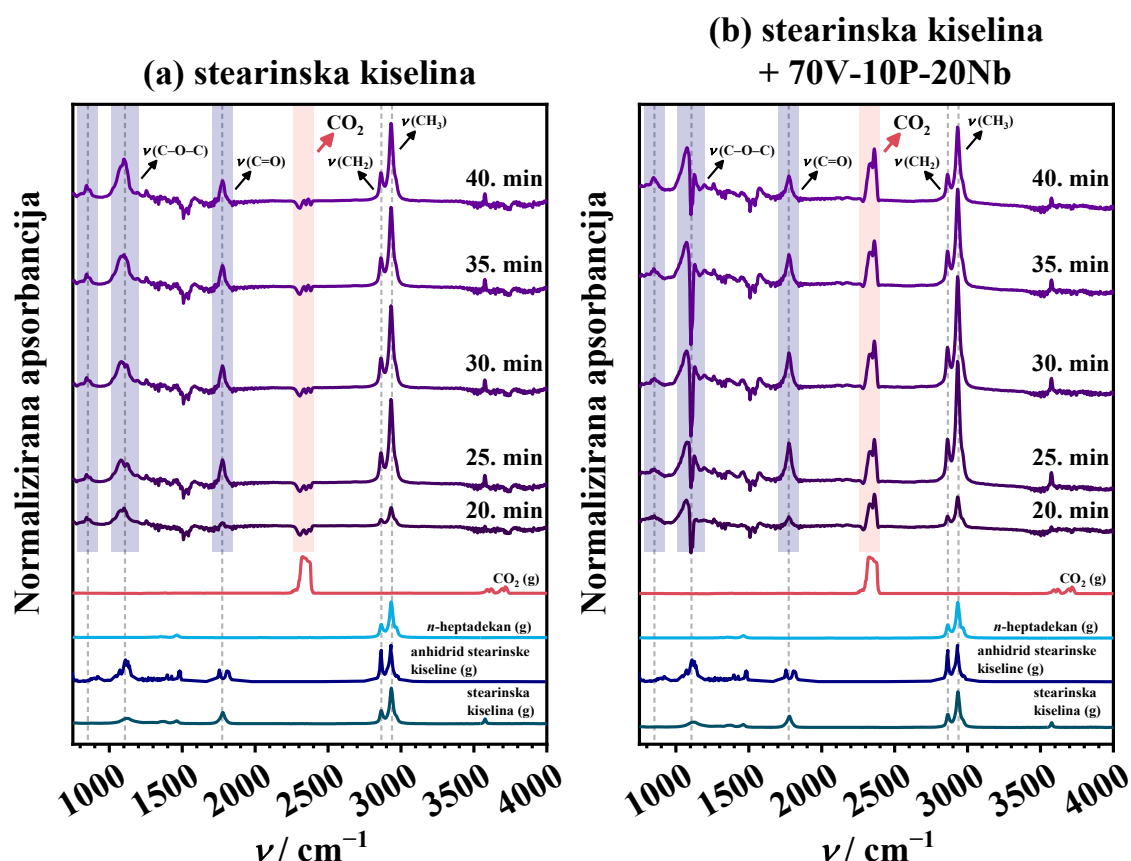
Slika 76. Promjene u vrijednostima apsorbancije vrpce s maksimumima pri $\sim 2940\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}_3)$), $\sim 2360\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CO}_2)$) i $\sim 1775\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$) i TG krivulje raspada stearinske kiseline za (a,c) čistu stearinsku kiselinu i (b,d) stearinsku kiselinu pomiješanu s uzorkom **70V-10P-20Nb**.

Nadalje, minimalno smanjenje intenziteta vrpce veze C=O uočeno kod čiste stearinske kiseline ukazuje na vrlo spor raspad koji tek započinje (slika 76(a)). Suprotno tome, dodatak KAT rezultira značajnim smanjenjem intenziteta vrpce veze C=O tijekom vremena, upućujući da se stearinska kiselina raspada pri nižoj temperaturi te da KAT ubrzava njezinu pretvorbu (slika 76(b)). Ovo opažanje u skladu je s postojećom literaturom te ističe ključnu ulogu KAT u dekarboksilaciji stearinske kiseline u *n*-heptadekan.^{211–213} Nasuprot tome, čista stearinska kiselina bez dodatka katalizatora podliježe samo minimalnoj dekarboksilaciji.^{219,291}

Prouče li se TG krivulje, vidljivo je da čista stearinska kiselina u izotermalnom koraku u trajanju od 22,5 minuta bilježi pad mase za ~50 % te u ovom vremenskom okviru izostaje završetak raspada (slika 76(c)), dok stearinska kiselina pomiješana s uzorkom **70V-10P-20Nb** podliježe potpunom raspadu do 40. minute eksperimenta (slika 76(d)). Također, rezultati eksperimenta sa stearinskom kiselinom pomiješanom s uzorkom **70V-10P-20Nb** pokazuju da raspad stearinske kiseline započinje jednu minutu prije u odnosu na čistu stearinsku kiselinu, što se može pripisati utjecaju dodatka KAT.

Iz eksperimenata provedenih spregnutim TGA-IR sustavom, izdvojeni su IR spektri prikupljeni u vremenskom periodu od 20.–40. minute u koracima po 5 minuta te su uspoređeni s IR spektrima stearinske kiseline (g), anhidrida stearinske kiseline (s), *n*-heptadekana (g) i CO₂ (g), kao što je prikazano na slici 77. Ovi su IR spektri odabrani jer je *n*-heptadekan najčešći produkt termičkog raspada stearinske kiseline koji nastaje reakcijom dekarboksilacije pri čemu se oslobađa CO₂, dok je anhidrid stearinske kiseline potvrđen kao reaktivni intermedijar. Detaljnom analizom IR spektara prikupljenih tijekom termičkog raspada stearinske kiseline utvrđeno je da se rezultatne reakcijske smjese vjerojatno sastoje od stearinske kiseline, anhidrida stearinske kiseline, čijem prisustvu svjedoči vrpca pri ~1100 cm⁻¹, karakteristična za istezanje veze C–O–C anhidrida karboksilnih kiselina,²⁹² te *n*-heptadekana i CO₂ nastalih reakcijom dekarboksilacije, u skladu s predloženim reakcijskim mehanizmima.^{211–213,219,291}

Ipak, treba napomenuti da su IR spektri stearinske kiseline i *n*-heptadekana vrlo slični te oba spektra posjeduju vrpce karakteristične za metilne, $\nu(\text{CH}_3)$, i metilenske, $\nu(\text{CH}_2)$, skupine, što otežava identifikaciju *n*-heptadekana IR spektroskopijom. No, rastući intenzitet vrpce koja odgovara CO₂ upućuje na to da dolazi do djelomične dekarboksilacije stearinske kiseline, što posljedično podrazumijeva nastajanje *n*-heptadekana.



Slika 77. Usporedba IR spektara prikupljenih u 20., 25., 30., 35. i 40. minuti eksperimenata provedenih spregnutim TGA-IR sustavom za (a) čistu stearinsku kiselinu i (b) stearinsku kiselinu pomiješanu s uzorkom **70V-10P-20Nb** s IR spektrima CO_2 (g), *n*-heptadekana (g), anhidrida stearinske kiseline (g) i stearinske kiseline (g).

U slučaju čiste stearinske kiseline, vrpca koja odgovara CO_2 slabog je intenziteta (slika 75(a) i slika 77(a)) te vrijednosti apsorbancije bilježe vrlo blag porast u vremenu (slika 76(a)), upućujući na nizak stupanj pretvorbe stearinske kiseline. Dodatno, da je raspad stearinske kiseline u ovom eksperimentu djelomičan, potvrđuju rezultati IR-ATR analize uzorka preostalog u posudici nakon termičkog tretmana, čiji se IR-ATR spektar podudara s IR spektrom početne stearinske kiseline u čvrstom agregacijskom stanju (Dodatak, slika D34(a)).

S druge strane, vrpce CO_2 snažnog intenziteta u slučaju stearinske kiseline pomiješane s uzorka **70V-10P-20Nb** u ulozi KAT ukazuju na poboljšanu pretvorbu stearinske kiseline (slika 75(b) i slika 77(b))). Gotovo potpunoj pretvorbi stearinske kiseline pritom svjedoče rezultati IR-ATR analize uzorka preostalog u posudici nakon termičkog tretmana, čijim IR spektrom dominiraju vrpce koje odgovaraju uzorku **70V-10P-20Nb**, potvrđujući da isti ostaje nepromijenjen nakon termičkog tretmana (Dodatak, slika D34(b)). Vrlo nizak intenzitet vrpce u području od $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ upućuje da je stearinska kiselina prisutna tek u tragovima.

Unatoč vrijednim informacijama koje eksperimenti provedeni spregnutim TGA-IR sustavom pružaju o termičkom raspadu stearinske kiseline, treba napomenuti da je ovom metodom teško razlikovati ishodni spoj i produkte raspada, poput stearona, heptadekena i *n*-heptadekana, zbog same sličnosti njihovih IR spektara. U svrhu identifikacije prisutnih vrsta bilo bi potrebno provesti analize analitičkim metodama kao što su GC, MS i/ili HPLC. Osim toga, unatoč propuhivanju N₂ kroz spregnuti TGA-IR sustav u svrhu postizanja inertne atmosfere, iz FTIR spektrometra teško je u potpunosti ukloniti CO₂ i vlagu.

Kako bi se dodatno potvrdilo da raspadom stearinske kiseline dolazi do oslobađanja CO₂ i/ili CO, u sljedećem koraku provedeno je ispitivanje termičkog raspada stearinske kiseline pomoću spregnutog sustava simultane termičke analize s detekcijom plinova pomoću kvadrupolne masene spektrometrije.

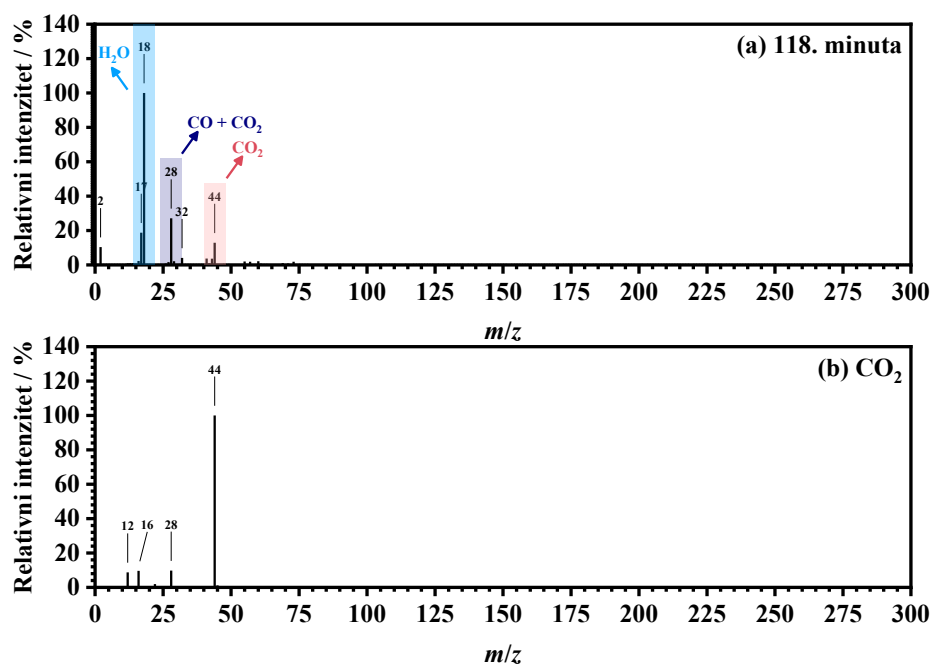
4.7.3. Ispitivanje termičke razgradnje stearinske kiseline spregnutim sustavom STA-QMS

Termički raspad stearinske kiseline dodatno je ispitan s pomoću spregnutog STA-QMS sustava. U TG krivulji raspada stearinske kiseline prikazanoj na slici D35 u Dodatku, može se uočiti da masa stearinske kiseline u danom vremenskom okviru pada za 45 % te da raspad započinje u 21. minuti, kada uzorak postigne izotermalni korak pri 230 °C. Prva derivacija krivulje pada mase ukazuje na to da brzina promjene mase naglo raste od trenutka početka eksperimenta do ~45. minute kada postiže maksimalnu vrijednost, dok je od ~70. minute nadalje brzina promjene mase gotovo konstantna.

Kada započne raspad, u MS spektrima dominiraju signali pri vrijednostima $m/z = 17$, 18 , 28 , 44 . Naj snažniji signal je onaj pri $m/z = 17$, 18 , koji odgovara H₂O, a prema jačini intenziteta ga prate signali za vrijednosti $m/z = 28$ i $m/z = 44$. Usporedbom MS spektra prikupljenog u 118. minuti eksperimenta s MS spektrom CO₂ (slika 78), potvrđeno je da se prilikom raspada stearinske kiseline oslobađa CO₂, što upućuje na reakciju dekarboksilacije pri čemu nastaje *n*-heptadekan. Naime, karakteristični signali za CO₂ nalaze se pri vrijednostima $m/z = 12$, 16 , 28 i 44 , gdje je signal pri $m/z = 44$, koji odgovara molekuli CO₂, najjačeg intenziteta.

No, kada bi raspadom stearinske kiseline dolazilo isključivo do reakcije dekarboksilacije, odnosno oslobađanja CO₂, tada bi signal $m/z = 44$ intenzitetom nadjačao signal pri $m/z = 28$, koji odgovara fragmentu CO. Nasuprot tome, signal pri $m/z = 28$ nadjačava onaj za $m/z = 44$, što bi moglo upućivati na to da raspadom stearinske kiseline također dolazi i do reakcije dekarbonilacije pri čemu se oslobađa CO. Stoga signal pri $m/z = 28$ odgovara smjesi CO i CO₂.

Naposljetku, signali koji odgovaraju H_2O mogu se objasniti reakcijskim mehanizmom raspada stearinske kiseline kojeg su predložili W. Li i suradnici.²¹² Prema tome, jedna molekula H_2O se oslobađa kada dvije molekule stearinske kiseline reagiraju stvarajući anhidrid stearinske kiseline, a jedna molekula H_2O izlazi kada stearinska kiselina dekarbonilacijom prelazi u heptadeken i stearon.

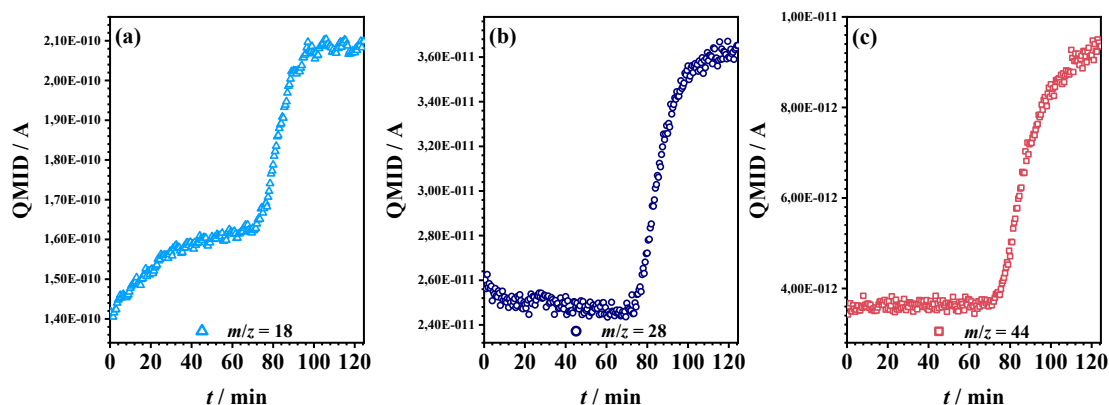


Slika 78. Usporedba (a) MS spektra prikupljenog u 118. minuti eksperimenata provedenog spregnutim STA-QMS-IR sustavom s (b) MS spektrom CO_2 (g).

Izoliraju li se iz MS spektara signali pri $m/z = 18$, $m/z = 28$ i $m/z = 44$ koji odgovaraju redom: H_2O , fragmentu CO u CO i CO_2 i molekuli CO_2 , moguće je pratiti promjenu intenziteta u vremenu, kao što je prikazano na slici 79. Iz prikaza na slici 79(a), može se uočiti da signal H_2O bilježi porast u dva koraka. Prvi korak porasta događa se od trenutka početka eksperimenta do ~70. minute, a najveću promjenu bilježi do ~20. minute, što je u skladu s 1. korakom zagrijavanja do 230°C . Nakon toga se porast intenziteta uspori te u ~70. minuti započinje drugi korak i intenzitet signala naglo poraste postićući ustaljenu vrijednost u ~95. minuti. Isti je trend zamijećen u slučaju signala pri $m/z = 28$ i $m/z = 44$, koji počinju bilježiti snažni porast intenziteta od ~70. minute te, kao i signal H_2O , postiću ustaljene vrijednosti u ~95. minuti.

Porast intenziteta signala H_2O u dva koraka u skladu je sa zamijećenim promjenama u krivuljama pada mase odnosno njene prve derivacije te bi mogao upućivati na to da, u danim uvjetima, u prvom koraku dolazi do nastanka produkata poput anhidrida stearinske kiseline pri čemu se oslobađa H_2O . S druge strane, drugi korak, od ~70. minute nadalje, kada se uz signale

H₂O kreću javljati i signali CO i CO₂, upućuje na to da se u uvjetima korištenima u ovom eksperimentu zbivaju i reakcije dekarbonilacije i dekarboksilacije što nalaže nastanak produkata poput heptadekena i *n*-heptadekana.



Slika 79. Promjene u intenzitetu signala za vrijednosti (a) $m/z = 18$, (b) $m/z = 28$ i (c) $m/z = 44$ u vremenu.

4.7.4. Usporedba dielektričnih i katalitičkih svojstava

Osim ispitivanja katalitičkih svojstava, metodom impedancijske spektroskopije dodatno su istražena dielektrična svojstva svih uzoraka iz serije **K**. Detaljna analiza spektara dielektrične permitivnosti (Dodatak, slike D36,37) i svojstava skaliranja spektara dielektrične permitivnosti (Dodatak, slika D38) nalazi se u Dodatku. Iz eksperimentalnih spektara određeni su dielektrični parametri, relativna dielektrična permitivnost, ϵ_{∞} , dielektrična snaga, $\Delta\epsilon$, i faktor dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$, čije su vrijednosti dane u tablici 24.

Tablica 24. Vrijednosti relativne dielektrične permitivnosti, ϵ_{∞} , dielektrične snage, $\Delta\epsilon$, i dielektričnog gubitka, $\tan \delta$, za odabrana stakla i staklo-keramike

Uzorak	ϵ_{∞}	$\Delta\epsilon^a$	$\tan \delta^{a,b}$
70V-10P-20Nb	29,76	20,45	0,739
20Na-70V-10P	23,76	18,42	0,831
35Na-55V-10P	27,91	101,37	0,074
35Na-25V-20P-20Nb	23,44	84,49	0,008
35Na-10V-35P-20Nb	17,47	43,46	0,019
35Na-10Al-35P-20Nb	18,31	46,69	0,030
35Na-45P-20Nb	15,20	34,29	0,066

^a $T = 303 \text{ K}$ ^b $\nu = 1 \text{ MHz}$

Kao što se može uočiti u tablici 24, najviše vrijednosti dielektričnih parametara bilježe uzorci s bogati vanadijem, staklo **70V-10P-20Nb** i staklo-keramika **20Na-70V-10P**. Smanjenjem udjela V₂O₅ u ostalim uzorcima, vrijednosti ovih parametara postupno se smanjuju, što se može pripisati promjenama u sastavu stakala i staklo-keramika, a posebice nižem udjelu V₂O₅ i prisutnosti lakših elemenata poput Na, P i O koje karakterizira manja

polarizabilnost. Važno je naglasiti da su najveći dielektrični parametri povezani s poboljšanom katalitičkom aktivnošću, kao što je uočeno kod stakla **70V-10P-20Nb** i staklo-keramike **70V-10P-20Na**, koji pokazuju najznačajniji utjecaj na sniženje temperature razgradnje viših masnih kiselina.

Na temelju sličnih istraživanja odnosa između dielektričnih svojstava i katalitičke aktivnosti minerala aluminosilikatne gline u kreiranju kumena,²⁹³ koja su pokazala da veća polarizabilnost i više vrijednosti relativne dielektrične permitivnosti korištenog katalizatora doprinose polarizaciji ugljikovodika, poboljšavajući njihovu adsorpciju na površinu katalizatora, što je ključni početni korak u katalitičkom procesu, može se zaključiti da veći udio polarizabilnog V_2O_5 u staklenoj matrici povećava katalitičku aktivnost u reakciji dekarboksilacije viših masnih kiselina.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji, stakla iz sustava $\text{Na}_2\text{O}-(\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO})-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ gdje je klasični staklotvorac (P_2O_5) sustavno zamjenjivan s uvjetnim staklotvorcem (Nb_2O_5) dok su množinski udio Na_2O i drugog manjinskog oksida ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$) držani konstantnima, uspješno su pripravljena tehnikom naglog hlađenja taline u širokom rasponu sastava. Određeno je područje nastajanja stakla, pri čemu je utvrđeno da se Nb_2O_5 može ugraditi u značajnom množinskom udjelu, čak do 45 %. Međutim, dodatak drugog manjinskog oksida poput $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ternarnom sustavu $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ dovodi do smanjenja maksimalne količine Nb_2O_5 koja se može ugraditi u staklenu mrežu. Iznad granice područja nastajanja stakla dolazi do djelomične kristalizacije tijekom hlađenja taline, što rezultira nastankom staklo-keramika.

Detaljno istraživanje utjecaja sastava i (mikro)strukture na termička, električna, dielektrična i katalitička svojstva pripremljenih stakala i staklo-keramika otkriva snažnu ovisnost proučavanih svojstava o strukturnim promjenama izazvanima zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 odnosno dodatkom drugog manjinskog oksida, a glavne spoznaje mogu se sažeti na sljedeće zaključke:

1. Serija 35Na10V-PNb

U ovoj seriji, istražen je utjecaj dodatka dvaju oksida prijelaznih metala, V_2O_5 i Nb_2O_5 , na strukturna, termička, električna i dielektrična svojstva natrijevih fosfatnih stakala, a rezultati pokazuju da ovi oksidi već pri malim množinskim udjelima (10 %) značajno poboljšavaju termička i električna svojstva. Nemonotoni trend istosmjerne električne provodnosti uočen postupnom zamjenom P_2O_5 s Nb_2O_5 ukazuje na povoljan utjecaj miješane niobatno-fosfatne mreže na transport iona Na^+ , pri čemu maksimum reda veličine $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pri 30 °C postiže staklo s 20 % Nb_2O_5 zahvaljujući optimalnoj povezanosti jedinica NbO_6 i PO_4 , potvrđujući učinak miješanih staklotvoraca. Pri množinskom udjelu od 10 %, V_2O_5 ima dvostruku ulogu u strukturi stakla, djelujući kao modifikator (VO_6) te kao staklotvorac (VO_4), a zbog relativno niskog udjela, vanadijevi ioni ne doprinose aktivno ukupnoj električnoj provodnosti te je mehanizam električne vodljivosti u ovoj seriji isključivo ionski, što je potvrđeno Summerfielddovim postupkom skaliranja spektara električne provodnosti.

Rezultati dielektričnih mjerenja pokazuju da dielektrični parametri, realni dio dielektrične permitivnosti, dielektrična snaga, i faktor dielektričnih gubitaka, odražavaju učinak miješanih staklotvoraca, što je posebno izraženo kod ovisnosti dielektrične snage koja opisuje polarizaciju uzrokovanu gibanjem mobilnih iona Na^+ dugog dosega kroz strukturu staklene mreže. Ovaj parametar pokazuje kontinuirani porast s dodatkom Nb_2O_5 , što je usko povezano s prijelazom staklene mreže iz dominantno fosfatne, preko miješane niobatno-fosfatne, u dominantno niobatnu odnosno s povećanjem koncentracije polarizabilnih iona Nb^{5+} . Najvišom vrijednošću realnog dijela dielektrične permitivnosti od 61,81 te najnižim faktorom dielektričnih gubitaka od 0,032 pri 30 °C i 10 kHz ističe se uzorak staklo-keramike koji sadrži kristalnu fazu $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$. Detaljnom analizom električnog modula istraženi su mehanizmi električne relaksacije, a dobiveni rezultati dodatno potvrđuju ionski mehanizam prijenosa naboja u staklima iz ove serije, dok su u uzorku staklo-keramike razlučeni procesi koji opisuju volumni učinak uzorka i doprinos granice zrna.

2. Serija 35Na25V-PNb

Utjecaj udjela V_2O_5 na mehanizam električne vodljivosti u sustavu $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ razjašnjen je analizom analogne serije s većim množinskim udjelom V_2O_5 ($\chi = 25\%$). Dodatak 25 % V_2O_5 rezultira daljnjim poboljšanjem termičkih i električnih svojstava natrijevih fosfatnih stakala, pri čemu polazno staklo pokazuje najvišu istosmjernu električnu provodnost reda veličine $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pri 30 °C. Analiza frekvencijski-ovisne električne provodnosti potvrđuje miješanu ionsko-polaronsku vodljivost u ovom staklu, dok detaljna strukturna karakterizacija ukazuje na ključnu ulogu kompaktne vanadatno-fosfatne mreže, u kojoj su vanadatne jedinice međusobno povezane vezama $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, što omogućuje učinkovit polaronski prijenos i istodobno olakšava kretanje iona Na^+ . Uvođenje Nb_2O_5 u ovoj seriji narušava miješanu vanadatno-fosfatnu mrežu, što rezultira nemonotonom promjenom staklišta i istosmjerne električne provodnosti, s minimumom pri 20 % Nb_2O_5 . Uočeni minimum električne provodnosti odražava prijelaz mehanizma električne vodljivosti iz miješanog ionsko-polaronskog u dominantno ionski, kao posljedice smanjenja udjela iona V^{4+} i strukturnih promjena uzrokovanih dodatkom Nb_2O_5 , pri čemu stakla s miješanom niobatno-vanadatno-fosfatnom te niobatno-vanadatnom mrežom pokazuju dominantnu ionsku vodljivost.

3. Serije 35Na-PNb, 35Na10Zn-PNb i 35Na10Al-PNb

U ovom dijelu istraživanja pokazano je da sustavno uvođenje Nb_2O_5 , kao i dodatak $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kao drugog manjinskog oksida, značajno poboljšavaju kemijsku i termičku stabilnost te električnu provodnost natrijevih fosfatnih stakala. U sve tri serije potvrđen je učinak miješanih staklotvoraca, pri čemu postupna zamjena P_2O_5 s Nb_2O_5 rezultira porastom istosmjerne električne provodnosti čak do 4 reda veličine u odnosu na binarno natrijevo fosfatno staklo s istosmjernom električnom provodnošću reda veličine $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 30°C . Najviše vrijednosti istosmjerne električne provodnosti postižu stakla s $\sim 20\%$ Nb_2O_5 , što je pripisano miješanoj niobatno-fosfatnoj mreži u kojoj su jedinice NbO_6 i PO_4 povezane vezama $\text{P}-\text{O}-\text{Nb}$, tvoreći povoljne vodljive puteve za prijenos iona Na^+ , osiguravajući učinkovitiji ionski transport u odnosu na dominantno fosfatnu ili niobatnu mrežu. Dodatak 10% množinskog udjela ZnO rezultira sličnim trendom porasta istosmjerne električne provodnosti kao u ternarnoj seriji, no maksimalne vrijednosti dosežu red veličine $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pri 30°C . Slične vrijednosti bilježi kvaterna serija s 10% množinskog udjela Al_2O_3 , pri čemu dodatak ovog oksida dovodi do značajnog povećanja istosmjerne električne provodnosti polaznog stakla, više od dva reda veličine u odnosu na binarno natrijevo fosfatno staklo, a NMR spektroskopijom čvrstog stanja potvrđeno je da uočeni porast proizlazi iz nastanka povoljnih provodnih puteva za transport kationa Na^+ unutar miješane aluminatno-fosfatne mreže.

4. Katalitička svojstva stakala i staklo-keramika

Rezultati istraživanja katalitičkih svojstava odabranih stakala i staklo-keramika u reakcijama epoksidacije ciklooktena, praćenima plinskom kromatografijom, pokazuju da najveću katalitičku aktivnost i selektivnost prema željenom epoksidu ostvaruju uzorci s visokim množinskim udjelom V_2O_5 ($\chi \geq 55\%$). Ispitani uzorci slabo su topljivi u reakcijskom mediju, a moguće ih je reciklirati i regenerirati za uporabu u drugom krugu katalitičke reakcije, pri čemu zadržavaju visoku katalitičku učinkovitost. Rezultati infracrvene spektroskopije potvrđuju da njihova struktura ostaje nepromijenjena nakon katalitičke reakcije, što ukazuje na njihovu strukturnu stabilnost. Zamjenom organskog otapala u kojem je dostupan oksidans, dekana, s vodom, te uz dvostruko manju količinu katalizatora, ispitivani uzorci zadržavaju visoku katalitičku učinkovitost, zadovoljavajući načela zelene kemije. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da uzorci s najboljim katalitičkim svojstvima također pokazuju najviše vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, potvrđujući da visok udio vanadija ima ključnu ulogu u poboljšanju katalitičkih i električnih svojstava.

Utjecaj dodatka odabranih stakala i staklo-keramika u ulozi katalizatora na termički raspad viših masnih kiselina ispitan je termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, pri čemu je stearinska kiselina korištena kao modelni sustav, a dodatno su testirane oleinska i palmitinska kiselina. Svi uzorci stakala i staklo-keramika pomiješani sa stearinskom kiselinom u omjeru 1 : 1 pokazuju pad mase u jednom koraku, pri čemu njihov dodatak značajno snižava temperaturu početka i završetka razgradnje u usporedbi s čistom stearinskom kiselinom. Trendovi ovisnosti parametara termičkog raspada viših masnih kiselina ukazuju na snažan utjecaj udjela V_2O_5 u sastavu ispitivanih katalizatora, pri čemu viši udio V_2O_5 rezultira boljom katalitičkom aktivnošću. Ključnu ulogu katalizatora bogatog V_2O_5 u dekarboksilaciji stearinske kiseline potvrđuju eksperimenti provedeni spregnutim sustavom termogravimetrijske analize s infracrvenom spektroskopijom. Snažan intenzitet vrpce koja odgovara CO_2 uočen je u sustavu stearinske kiseline pomiješane s katalizatorom, što upućuje na uspješnu dekarboksilaciju, dok čista stearinska kiselina bez katalizatora podliježe tek minimalnoj dekarboksilaciji, što je dodatno potvrđeno s pomoću spregnutog sustava simultane termičke analize s kvadrupolnom masenom spektrometrijom.

Istraživanje provedeno u okviru ove doktorske disertacije donosi značajan znanstveni doprinos razumijevanju utjecaju sastava i strukture na termička, električna, dielektrična i katalitička svojstva stakala i staklo-keramika iz sustava $Na_2O-(V_2O_5/Al_2O_3/ZnO)-P_2O_5-Nb_2O_5$. Utvrđeni su različiti mehanizmi električne vodljivosti, od čiste ionske, preko miješane ionsko-polaronske, do čiste polaronske, a spoznaje stečene ovim istraživanjem ukazuju na mogućnost ciljanog ugađanja električne provodnosti i mehanizma električne vodljivosti jednostavnim promjenama u sastavu, što omogućava razvoj materijala sa željenim električnim svojstvima za primjenu u elektrokemijskim uređajima. Stakla i staklo-keramike iz ovog sustava pokazuju veliki potencijal kao katalizatori u reakcijama epoksidacije ciklooktena i dekarboksilacije viših masnih kiselina, reakcijama od iznimne industrijske važnosti. Epoksidi su ključni intermedijari u proizvodnji epoksidnih smola, dok dekarboksilacija viših masnih kiselina omogućuje dobivanje obnovljivog dizela, održive alternative fosilnim gorivima. Stakla i staklo-keramike ističu se jednostavnom i učinkovitom pripravom tehnikom naglog hlađenja taline, koja omogućuje visoku reproducibilnost i pojednostavljuje proizvodnju na većim skalama, što je ključno za primjenu u katalitičkim procesima na industrijskoj razini. Značaju i inovativnosti ovog doktorskog rada svjedoči pet publikacija u časopisima indeksiranim u Web of Science Core Collection, a čiji se čimbenik odjeka nalazi u prva dva kvartila Q1 ili Q2.^{234,235,268,276,279}

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

$\Delta\epsilon$	dielektrična snaga, engl. <i>dielectric strength</i>
ν_{ph}	frekvencija fonona (mehanizam preskoka malog polarona)
σ_0	predeksponencijski faktor
ASSB	baterije u čvrstom stanju, engl. <i>all-solid-state batteries</i>
ATR	tehnika prigušene totalne refleksije, engl. <i>attenuated total reflectance</i>
$A\omega^n$	član koji opisuje frekvencijski-ovisno područje električne provodnosti (Jonscherov model)
BO	premošćujući atomi kisika, engl. <i>bridging oxygen</i>
C	udio iona prijelaznog metala u nižem oksidacijskom stanju u odnosu na ukupnu količinu iona prijelaznog metala (mehanizam preskoka malog polarona)
C	kondenzator
C	konstanta koja definira faktor pomaka u model-free postupcima skaliranja
C	kapacitet pločastog kondenzatora, $C = \epsilon_0\epsilon_r P/d$
C_0	kapacitet prazne ćelije u vakuumu, $C_0 = \epsilon_0 P/d$
CNLS	kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata, engl. <i>complex nonlinear least square</i>
CON_A	pretvorba, engl. <i>conversion</i>
CPE	element konstantne faze, engl. <i>constant phase element</i>
D	difuzijski koeficijent
d	udaljenost skoka
d	razmak između elektroda, debljina uzorka
D	dielektrični pomak
DC	istosmjerna struja, engl. <i>direct current</i>
D-HMQC	engl. <i>dipolar heteronuclear multiple-quantum coherence</i>
DRIFTS	in-situ infracrvena spektroskopijom, engl. <i>in-situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectra</i>
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija, engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
e	elementarni električni naboj, $e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C
E	jakost istosmjernog električnog polja
E_d	energija stvaranja para defekt-ion
E_{DC}	aktivacijska energija istosmjerne električne provodnosti
EEC	električni ekvivalentni krug, engl. <i>electrical equivalent circuit</i>
E_m	energija potencijalne jame
EPR	elektronska paramagnetska rezonancija, engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>
ESS	elektrokemijski sustavi za pohranu energije, engl. <i>energy storage systems</i>
Et_2O	dietil-eter
$\exp^{-2aR}$	član koji opisuje preklapanje valnih funkcija položaja susjednih iona, odnosno vjerojatnost tuneliranja elektrona iz potencijalne jame (mehanizam preskoka malog polarona)
FAME	metilni ester masne kiseline, engl. <i>fatty acid methyl ester</i>
FE	emisija poljem, engl. <i>field emission</i>

G	modul smičnosti, engl. <i>shear modulus</i> (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
GC	plinska kromatografija, engl. <i>gas chromatography</i>
GFR	područje nastajanja stakla, engl. <i>glass forming region</i>
$I(t)$	izmjenična struja
I_0	maksimalna vrijednost struje
ICSD	engl. <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IR	infracrveno
JRM	model relaksacije skoka, engl. <i>jump relaxation model</i>
k	konstanta brzine reakcije
KAT	katalizator
KB	koordinacijski broj
k_B	Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
KB_M	koordinacijski broj kationa modifikatora
L	zavojnica
LIB	litijeve-ionske baterije, engl. <i>lithium-ion batteries</i>
M	kation alkalijskog metala
M	prosječna molarna masa stakla, $M = \sum_i \chi_i M_i$, određena kao suma umnoška množinskog udjela, χ_i , i molarne mase, M_i , pojedinih komponenti stakla
$M^*(\omega)$	kompleksni električni modul
M_2O	oksid alkalijskog metala
MAS NMR	spektroskopija nuklearnom magnetskom rezonancijom, engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> , tehnikom vrtnje pri magičnom kutu, engl. <i>magic-angle spinning</i>
MGFE	učinak miješanih staklotvoraca, engl. <i>mixed glass former effect</i>
MIPC	miješana ionsko-polaronska vodljivost, engl. <i>mixed ionic-polaronic conductivity</i>
MIGRATION	engl. <i>mismatch generated relaxation for the accommodation and transport of the ions</i>
MOF	metaloorganska mreža, engl. <i>metal-organic framework</i>
MRO	uređenost srednjeg dosega, engl. <i>medium-range order</i>
M_{TO}	broj terminalnih atoma kisika koji koordiniraju katione modifikatora
n	Avramijev eksponent
n	broj premošćujućih atoma kisika po tetraedru Q^n
n	eksponent povezan s prirodom električnog prijenosa u materijalu (Jonscherov model)
n	koncentracija nositelja naboja
n	množina
N	broj iona prijelaznih metala po jedinici volumena (mehanizam preskoka malog polarona)
N	ukupna koncentracija iona prijelaznih metala (mehanizam preskoka malog polarona)
NASICON	natrijevi superionski vodiči, engl. <i>Na⁺ super ionic conductor</i>
NBO	nepremošćujući atomi kisika, engl. <i>non-bridging oxygen</i>
$Ni(OAc)_2$	niklov(II) acetat
N_v	gustoća broja nositelja naboja
P	površina elektrode
P	električna polarizacija

P	vjerojatnost preskoka polarona, $P = P_1P_2$, gdje je P_1 vjerojatnost „slučajnog događaja“, a P_2 vjerojatnost preskoka elektrona u trenutku „slučajnog događaja“ (mehanizam preskoka malog polarona)
PL	vrijeme trajanja pulsa, engl. <i>pulse length</i>
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku, engl. <i>powder X-ray diffraction</i>
q	naboj
Q^n	teatraedarska jedinica s n premošćujućih atoma kisika
$Q^n_{mAl/Nb}$	teatraedarska jedinica s n premošćujućih atoma kisika u vezama P–O–P, odnosno m premošćujućih atoma kisika u miješanim vezama P–O–Al/Nb
r	ionski radijus kationa alkalijskog metala (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
R	udaljenost između iona prijelaznih metala (mehanizam preskoka malog polarona)
R	prosječna udaljenost skoka polarona (mehanizam preskoka malog polarona)
R	električni otpor
R	otpornik
R_c	kritična brzina hlađenja, engl. <i>critical cooling rate</i>
r_D	radijus sfere mrežne šupljine (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
RD	relaksacijsko vrijeme odgode, engl. <i>relaxation delay</i>
REDOR	engl. <i>rotational echo double resonance</i>
r_O	ionski radijus oksidnog aniona (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
r_P	radijus polarona (mehanizam preskoka malog polarona)
SCL	pothlađena tekućina, engl. <i>supercooled liquid</i>
SE	elektrolit u čvrstom stanju, engl. <i>solid electrolyte</i>
SEL_B	selektivnost, engl. <i>selectivity</i>
SEM-EDS	pretražna elektronska mikroskopija s energodisperzivnim detektorom rendgenskih zraka, engl. <i>scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
SIB	natrijeve-ionske baterije, engl. <i>sodium-ion batteries</i>
SPHM	mehanizam preskoka malog polarona, engl. <i>small polaron hopping mechanism</i>
spregnuti	spregnuti sustav simultane termičke analize, engl. <i>simultaneous thermal analyzer</i> , i
STA-QMS	kvadrupolne masene spektrometrije, engl. <i>quadrupole mass spectrometer</i>
sustav	
spregnuti	spregnuti sustav termogravimetrijske analize i infracrvene spektroskopije
TGA-IR	
sustav	
SRO	uređenost kratkog dosega, engl. <i>short-range order</i>
T / K	temperatura u Kelvinima
$T / ^\circ C$	temperatura u u Celzijevim stupnjevima
t	vrijeme
TBHP	<i>tert</i> -butilhidroperoksid
T_c	temperatura kristalizacije, engl. <i>crystallization temperature</i>
T_c	temperatura maksimalne brzine rasta kristala
T_g	staklište, engl. <i>glass transition temperature</i>
TGA	termogravimetrijskom analiza, engl. <i>thermogravimetric analysis</i>
T_m	temperatura taljenja, engl. <i>melting temperature</i>
TM	ion prijelaznog metala, engl. <i>transition metal</i>
TMO	oksid prijelaznog metala, engl. <i>transition metal oxide</i>
t_n	minimalno vrijeme potrebno za kristalizaciju pri temperaturi T_n ispod temperature T_m

T_n	temperatura maksimalne brzine nukleacije
TOF	učestalost pretvorbe, engl. <i>turn over frequency</i>
TON	broj pretvorbe, engl. <i>turn over number</i>
TTS	vremensko-temperaturna superpozicija, engl. <i>time-temperature superposition</i>
TTT	vremensko-temperaturna-transformacijska krivulja, engl. <i>time-temperature-transformation curve</i>
krivulja	
$U(t)$	izmjenični napon
U_0	maksimalna vrijednost napona
UDR	univerzalni dielektrični odziv, engl. <i>universal dielectric response</i>
UDR	univerzalni dinamički odziv, engl. <i>universal dynamic response</i>
V_M	molarni volumen, $V_M = M/\rho$
W	ukupna aktivacijska energija procesa preskoka polarona (mehanizam preskoka malog polarona)
W_D	dodatni član koji proizlazi iz razlike u energiji između susjednih položaja iona a i b (mehanizam preskoka malog polarona)
W_H	minimalna aktivacijska energija potrebna za preskok (mehanizam preskoka malog polarona)
W_P	energija vezanja malog polarona (mehanizam preskoka malog polarona)
$Y^*(\omega)$	kompleksna električna admitancija
x	koordinacija iona Al/V u jedinicama AlO_x/VO_x , $x = 4, 5, 6$
Z	valencija iona
$Z^*(\omega)$	električna impedancija
$Z_C = (i\omega C)^{-1}$	impedancija idealnog kondenzatora
Z_{CPE}	impedancija elementa konstantne faze, $Z_{CPE} = 1/[A(i\omega)^\alpha]$
Z_R	impedancija idealnog otpornika, $Z_R = R$
α	geometrijski faktor
α	volumen kristalne faze, $\alpha = V_\beta/V$, gdje su V_β i V volumen kristalne faze β i ukupni volumen materijala
β	kut odklona, engl. <i>decentralisation angle</i> , impedancijske polukružnice
γ	parametar koji opisuje kovalentnu prirodu veze O···M, poistovjećen s vrijednošću relativne dielektrične permitivnosti, ε_∞ (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
ΔE_A	aktivacijska energija ionske vodljivosti u staklima (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
ΔE_B	elektrostatska energija vezanja, engl. <i>electrostatic binding energy</i> (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
ΔE_S	energija naprezanja, engl. <i>strain energy</i> (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
ε	dielektrična konstanta
$\varepsilon^*(\omega)$	kompleksna dielektrična permitivnost
ε_0	konstanta dielektrične permitivnosti vakuumu, $\varepsilon_0 = 8,854\,187\,817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ε_∞	visoko-frekvencijski <i>plateau</i> , relativna dielektrična permitivnost
ε_r	relativna dielektrična permitivnost materijala
ε_s	nisko-frekvencijski <i>plateau</i> , statička relativna permitivnost
θ	razlika u fazi između napona i struje
λ	duljina preskoka između dvaju susjednih NBO (Anderson-Stuartov model jakog elektrolita)
μ	mobilitet nositelja naboja

ν	frekvencija
ν_0	frekvencija početka disperzije električne provodnosti za koju vrijedi $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{\text{DC}}$
ξ	tipični doseg preskoka nositelja naboja
ρ	gustoća
σ	električna provodnost
$\sigma^*(\omega)$	kompleksna električna provodnost
σ'	realna komponenta kompleksne električne provodnosti
σ_0	frekvencijski-neovisan dio istosmjerne električne provodnosti, $\sigma_0 = \sigma_{\text{DC}}$
σ_{DC}	istosmjerna električna provodnost
τ	relaksacijsko vrijeme
τ_{D}	Debyevo relaksacijsko vrijeme
χ	množinski udio
ω	kutna frekvencija, $\omega = 2\pi\nu$
ω_{maks}	maksimum impedancijske polukružnice

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. D. Musgraves, J. Hu i L. Calvez, *Springer Handbook of Glass*, Springer International Publishing, Cham, 2019.
2. S. Gandi, V. S. Chidambara Swamy Vaddadi, S. S. Sripada Panda, N. K. Goona, S. R. Parne, M. Lakavat i A. Bhaumik, *J. Power Sources* **521** (2022) 230930.
3. Yusuke Daiko, Atsushi Sakuda, Tsuyoshi Honma, Akitoshi Hayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **130** (2022) 552–557.
4. R. K. Hona, M. Guinn, U. S. Phuyal, S. Sanchez i G. S. Dhaliwal, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **11** (2023) 31–72.
5. Z. Wang, S. Luo, X. Zhang, S. Guo, P. Li i S. Yan, *J. Non-Cryst. Solids* **619** (2023) 122581.
6. J. Ding, D. Ji, Y. Yue i M. M. Smedskjaer, *Small* **20** (2024) 2304270.
7. S. W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1767–1784.
8. N. F. Mott, *Adv. Phys.* **16** (1967) 49–144.
9. I. G. Austin i N. F. Mott, *Adv. Phys.* **18** (1969) 41–102.
10. N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1968) 1–17.
11. L. Murawski, C. H. Chung i J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **32** (1979) 91–104.
12. R. Christensen, G. Olson i S. W. Martin, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 16577–16586.
13. A. Magistris, G. Chiodelli i M. Villa, *J. Power Sources* **14** (1985) 87–91.
14. D. Zielniok, C. Cramer i H. Eckert, *Chem. Mater.* **19** (2007) 3162–3170.
15. F. Muñoz, L. Montagne, L. Pascual i A. Durán, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 2571–2577.
16. B. Raguenet, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes i A. Pradel, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 17693–17704.
17. B. Raguenet, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes i A. Pradel, *Solid State Ionics* **208** (2012) 25–30.
18. D. Larink, H. Eckert, M. Reichert i S. W. Martin, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 26162–26176.
19. M. Storek, R. Böhmer, S. W. Martin, D. Larink i H. Eckert, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 124507.
20. R. Christensen, J. Byer, G. Olson i S. W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids* **358** (2012) 826–831.
21. R. Christensen, G. Olson i S. W. Martin, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 2169–2179.
22. M. Storek, M. Adjei-Acheamfour, R. Christensen, S. W. Martin i R. Böhmer, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 4482–4495.
23. D. Larink, M. T. Rinke i H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 17539–17551.
24. K. Sklepić, R. D. Banhatti, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 17641–17657.
25. K. Sklepić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *J. Phys. Chem. C* **125** (2021) 10593–10604.
26. K. Sklepić Kerhač, Utjecaj miješanih staklotvoraca na električni prijenos u alkalijским germano(boro)fosfatnim staklima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
27. S. Renka, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković i A. Šantić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 9761–9772.

28. S. Renka, Električni prijenos u molibdenovim i volframovim fosfatnim staklima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2022.
29. St. Barth i A. Feltz, *Solid State Ionics* **34** (1989) 41–45.
30. B. V. R. Chowdari i K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids* **110** (1989) 101–110.
31. V. A. Markov, I. A. Sokolov, M. V. Kurushkin i A. V. Povolotskiy, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **10** (2019) 69–74.
32. S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, M. Naji, i A. El Bouari, *Phase Transitions* **94** (2021) 634–650.
33. H. Takahashi, T. Karasawa, T. Sakuma i J. E. Garbarczyk, *Solid State Ionics* **181** (2010) 27–32.
34. R. J. Barczyński, P. Król i L. Murawski, *J. Non-Cryst. Solids* **356** (2010) 1965–1967.
35. S. Kubuki, K. Osouda, A. S. Ali, I. Khan, B. Zhang, A. Kitajou, S. Okada, J. Okabayashi, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida, L. Pavić, A. Šantić i A. Moguš-Milanković, *J. Non-Cryst. Solids* **570** (2021) 120998.
36. S. Sahoo, K. Y. Wickramathilaka, E. Njeri, D. Silva i S. L. Suib, *Front. Chem.* **12** (2024).
37. D. Duprez i F. Cavani, *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, Imperial College Press, London, 2014.
38. N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni i T. Monti, *Top. Catal.* **38** (2006) 147–156.
39. Z. Zhao, X. Gao i I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6333–6342.
40. J. Liu, W. Wang, L. Wang i P. Jian, *J. Colloid Interface Sci.* **630** (2023) 804–812.
41. G. J. Hutchings, J. A. Lopez-Sanchez, J. K. Bartley, J. M. Webster, A. Burrows, C. J. Kiely, A. F. Carley, C. Rhodes, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, R. Schlögl, J. C. Volta i M. Poliakoff, *J. Catal.* **208** (2002) 197–210.
42. A. Kaouass, A. Ben Ali, H. Ait Ahsaine, G. Kaichouh, A. Zarrouk i M. Saadi, *Catalysts* **13** (2023) 512.
43. A. Ibrahim, A. S. Ali, I. Khan, B. Zhang, K. Sinkó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Krehula, M. Ristić, S. Musić, L. Pavić, A. Šantić i S. Kubuki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **332** (2023) 3859–3878.
44. S.-Y. Choi i B.-K. Ryu, *J. Non-Cryst. Solids* **431** (2016) 112–117.
45. H.-J. Jeong, J.-M. Cha, B.-K. Ryu, H.-J. Jeong, J.-M. Cha i B.-K. Ryu, *J. Korean Ceram. Soc.* **54** (2017) 406–412.
46. J. Pisk, J.-C. Daran, R. Poli i D. Agustin, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **403** (2015) 52–63.
47. C. Cordelle, D. Agustin, J.-C. Daran i R. Poli, *Inorg. Chim. Acta* **364** (2010) 144–149.
48. K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier Science, Kidlington, 2002.
49. H. Scholze, *Glass: Nature, Structure, and Properties*, Springer, New York, 1991.
50. A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, San Diego, 1993.
51. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
52. W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841–3851.
53. G. N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids* **71** (1985) 203–217.
54. <http://struna.ihjj.hr/naziv/staklasti-prijelaz/7295/> (preuzeto 26. travnja 2025. god.)
55. E. D. Zanotto i J. C. Mauro, *J. Non-Cryst. Solids* **471** (2017) 490–495.
56. K.-H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **30** (1947) 277–281.
57. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103–1112.
58. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212–224.
59. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177–184.
60. W. A. Johnson i R. F. Mehl, *Trans. Metall. Soc. AIME* **135** (1939) 416–442.

61. U. Hoppe, *J. Non-Cryst. Solids* **195** (1996) 138–147.
62. U. Hoppe, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz i A. C. Hannon, *Z. Naturforsch., A* **55** (2000) 369–380.
63. R. K. Brow, D. R. Tallant, J. J. Hudgens, S. W. Martin i A. D. Irwin, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 221–228.
64. R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **263–264** (2000) 1–28.
65. G. T. Petrovskii, Z. N. Shcheglova i I. V. Evtushenko, *Fiz. Khim. Stekla* **5** (1979) 595–598.
66. A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, J.-P. Amoureux i J.-J. Videau, *J. Non-Cryst. Solids* **345–346** (2004) 75–79.
67. A. Flambard, J. J. Videau, L. Delevoye, T. Cardinal, C. Labrugère, C. A. Rivero, M. Couzi i L. Montagne, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 3540–3547.
68. U. Hoppe, L. Delevoye, L. Montagne, M. v Zimmermann i A. C. Hannon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 8520–8528.
69. E. V. Avdeeva, T. V. Bocharova, G. O. Karapetyan i A. M. Mironov, *Glass Phys. Chem.* **32** (2006) 153–161.
70. T. V. Bocharova, A. N. Vlasova, G. O. Karapetyan i A. M. Mironov, *Inorg. Mater.* **46** (2010) 74–78.
71. M. G. Donato, M. Gagliardi, L. Sirleto, G. Messina, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev i G. C. Righini, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 231111.
72. A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, I. E. Apakova, T. S. Markova, O. V. Yanush, M. G. Donato, L. Sirleto, G. Messina i G. C. Righini, *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 1444–1450.
73. P. Mošner, T. Hostinský i L. Koudelka, *J. Solid State Chem.* **316** (2022) 123545.
74. T. Honma, M. Okamoto, T. Togashi, N. Ito, K. Shinozaki i T. Komatsu, *Solid State Ionics* **269** (2015) 19–23.
75. A. Senapati, S. K. Barik, R. Venkata Krishnan, S. Chakraborty i H. Jena, *J. Therm. Anal. Calorim.* **148** (2023) 355–369.
76. T. Komatsu, T. Honma, T. Tasheva i V. Dimitrov, *J. Non-Cryst. Solids* **581** (2022) 121414.
77. M. Razum, L. Pavić, L. Ghussn, A. Moguš-Milanković i A. Šantić, *J. Am. Ceram. Soc.* **104** (2021) 4669–4678.
78. P. Manasa, T. Srihari, C. Basavapoornima, A. S. Joshi i C. K. Jayasankar, *J. Lumin.* **211** (2019) 233–242.
79. A. Bohre, K. Avasthi i V. I. Pet'kov, *J. Ind. Eng. Chem. (Amsterdam, Neth.)* **50** (2017) 1–14.
80. L. Souza, J. H. Lopes, D. Encarnação, I. O. Mazali, R. A. Martin, J. A. Camilli, and C. A. Bertran, *Sci. Rep.* **8** (2018) 12808.
81. T. Aoyagi, T. Fujieda, T. Toyama, K. Kono, D. Takamatsu, T. Hirano, T. Naito, Y. Hayashi i H. Takizawa, *J. Non-Cryst. Solids* **453** (2016) 28–35.
82. L. Yu, S.-X. Zhao, X. Wu, J.-W. Li, E.-L. Zhao i G.-D. Wei, *J. Alloys Compd.* **810** (2019) 151938.
83. M. Du, K. Huang, Y. Guo, Z. Xie, H. Jiang, C. Li i Y. Chen, *J. Power Sources* **424** (2019) 91–99.
84. F. Kong, X. Liang, L. Yi, X. Fang, Z. Yin, Y. Wang, R. Zhang, L. Liu, Q. Chen, M. Li, C. Li, H. Jiang i Y. Chen, *Energy* **219** (2021) 119513.
85. M. Kindle, Y. Cha, J. S. McCloy i M.-K. Song, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** (2021) 629–638.
86. M. Wasiucionek, J. Garbarczyk, P. Kurek i W. Jakubowski, *Solid State Ionics* **70–71** (1994) 346–349.

87. M. C. Ungureanu, M. Lévy i J. L. Souquet, *Ionics* **4** (1998) 200–206.
88. J. E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, P. Jóźwiak, L. Tykarski i J. L. Nowiński, *Solid State Ionics* **154–155** (2002) 367–373.
89. P. Jozwiak i J. E. Garbarczyk, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2163–2166.
90. R. J. Barczyński i L. Murawski, *Mater. Sci.-Pol.* (2006) 221–227.
91. A. Chrissanthopoulos, C. Pouchan i G. N. Papatheodorou, *Z. Naturforsch., A* **56** (2001) 773–776.
92. I. Ardelean, O. Cozar, N. Vedeanu, D. Rusu i C. Andronache, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* **18** (2007) 963–966.
93. I. Ardelean, D. Rusu, C. Andronache i V. Ciobotă, *Mater. Lett.* **61** (2007) 3301–3304.
94. G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit i V. Kostoj, *J. Non-Cryst. Solids* **345–346** (2004) 56–60.
95. G. Tricot i H. Vezin, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 1421–1427.
96. T. Aoyagi, S. Kohara, T. Naito, Y. Onodera, M. Kodama, T. Onodera, D. Takamatsu, S. Tahara, O. Sakata, T. Miyake, K. Suzuya, K. Ohara, T. Usuki, Y. Hayashi i H. Takizawa, *Sci. Rep.* **10** (2020) 7178.
97. U. Hoppe, A. Ghosh, S. Feller, A. C. Hannon, D. A. Keen i J. Neufeind, *J. Non-Cryst. Solids* **572** (2021) 121120.
98. M. Razum, L. Pavić, D. Pajić, J. Pisk, P. Mošner, L. Koudelka i A. Šantić, *J. Am. Ceram. Soc.* **107** (2024) 5866–5880.
99. J. A. Duffy, *J. Non-Cryst. Solids* **196** (1996) 45–50.
100. A. A. Reddy, S. S. Babu, K. Pradeesh, C. J. Otton i G. Vijaya Prakash, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 4047–4052.
101. S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovsky i M. I. Kadyko, *J. Non-Cryst. Solids* **443** (2016) 192–198.
102. S. R. Keshri, S. Ganiseti, R. Kumar, A. Gaddam, K. Illath, T. G. Ajithkumar, S. Balaji, K. Annapurna, N. Nasani, N. M. A. Krishnan i A. R. Allu, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 12893–12905.
103. I. Mandal, S. Chakraborty, K. Jayanthi, M. Ghosh, K. K. Dey, K. Annapurna, J. Mukhopadhyay, A. D. Sharma i A. R. Allu, *J. Phys. Chem. C* **126** (2022) 3276–3288.
104. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick i G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2293–2300.
105. D. P. Lang, T. M. Alam i D. N. Bencoe, *Chem. Mater.* **13** (2001) 420–428.
106. S. Wegner, L. van Wüllen i G. Tricot, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 1703–1714.
107. F. Behrends i H. Eckert, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 17175–17183.
108. S. V. Pershina, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, Ya. V. Baklanova i E. D. Pletneva, *J. Non-Cryst. Solids* **430** (2015) 64–72.
109. G. Tricot, B. Doumert, B. Revel, M. Bria, J. Trebosc i H. Vezin, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **84** (2017) 137–142.
110. G. Tricot, *J. Phys. Chem. C* **125** (2021) 9210–9218.
111. J. Yan, Y. Zhang, F. Wang, C. Shi, F. Jiang, L. Deng, T. Xue, M. Ruan, Z. Li, S. Chen i L. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.* **106** (2023) 6510–6526.
112. G. Tricot, B. Revel i S. Wegner, *J. Non-Cryst. Solids* **357** (2011) 2708–2712.
113. R. Oueslati-Omrani i A. H. Hamzaoui, *Mater. Chem. Phys.* **242** (2020) 122461.
114. L. Montagne, G. Palavit i R. Delaval, *J. Non-Cryst. Solids* **215** (1997) 1–10.
115. L. Montagne, G. Palavit i R. Delaval, *J. Non-Cryst. Solids* **223** (1998) 43–47.
116. R. O. Omrani, S. Krimi, J. J. Videau, I. Khattech, A. El Jazouli i M. Jemal, *J. Non-Cryst. Solids* **390** (2014) 5–12.
117. S. Nian, Y. Zhang, J. Li, N. Zhou i W. Zou, *Adv. Appl. Ceram.* **117** (2018) 319–327.

118. R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers i C. C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids* **191** (1995) 45–55.
119. M. M. Thackeray, C. Wolverton i E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 7854–7863.
120. Y. Gao, Z. Pan, J. Sun, Z. Liu i J. Wang, *Nano-Micro Lett.* **14** (2022) 94.
121. J. Cabello, *Ore Geol. Rev.* **128** (2021) 103883.
122. L. Zhao, T. Zhang, W. Li, T. Li, L. Zhang, X. Zhang i Z. Wang, *Engineering* **24** (2023) 172–183.
123. A. N. Singh, M. Islam, A. Meena, M. Faizan, D. Han, C. Bathula, A. Hajibabaei, R. Anand i K.-W. Nam, *Adv. Funct. Mater.* **33** (2023) 2304617.
124. E. Goikolea, V. Palomares, S. Wang, I. R. de Larramendi, X. Guo, G. Wang i T. Rojo, *Adv. Energy Mater.* **10** (2020) 2002055.
125. T. Yu, G. Li, Y. Duan, Y. Wu, T. Zhang, X. Zhao, M. Luo i Y. Liu, *J. Alloys Compd.* **958** (2023) 170486.
126. A. Joy, K. Kumari, F. Parween, M. S. Sultana i G. C. Nayak, *ACS Omega* **9** (2024) 22509–22531.
127. *Clarivate™ (Web of Science™)* © Clarivate 2025 (n.d.).
128. H. Bai, X. Zhu, H. Ao, G. He, H. Xiao i Y. Chen, *J. Energy Chem.* **90** (2024) 518–539.
129. A. Belgibayeva, A. Rakhmetova, M. Rakhmatkyzy, M. Kairova, I. Mukushev, N. Issatayev, G. Kalimuldina, A. Nurpeissova, Y.-K. Sun i Z. Bakenov, *J. Power Sources* **557** (2023) 232550.
130. <https://www.metal.com/Sodium-ion%20Battery/202404290001> (preuzeto 9. svibnja 2025. god.)
131. <https://www.metal.com/Chemical-Compound/201102250059> (preuzeto 9. svibnja 2025. god.)
132. C. Zhao, L. Liu, X. Qi, Y. Lu, F. Wu, J. Zhao, Y. Yu, Y.-S. Hu i L. Chen, *Adv. Energy Mater.* **8** (2018) 1703012.
133. R. Thirupathi, V. Kumari, S. Chakrabarty i S. Omar, *Prog. Mater. Sci.* **137** (2023) 101128.
134. A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda i M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* **3** (2012) 856.
135. T. Honma, T. Togashi, N. Ito i T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **120** (2012) 344–346.
136. T. Honma, A. Sato, N. Ito, T. Togashi, K. Shinozaki i T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids* **404** (2014) 26–31.
137. S. Nakata, T. Togashi, T. Honma i T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids* **450** (2016) 109–115.
138. M. Tanabe, T. Honma i T. Komatsu, *J. Asian Ceram. Soc.* **5** (2017) 209–215.
139. Y. Ji, T. Honma i T. Komatsu, *Front. Mater.* **7** (2020) 501745.
140. S. Gandi, V. K. Katta, D. P. Dutta i B. R. Ravuri, *New J. Chem.* **44** (2020) 2897–2906.
141. V. K. Katta, S. Gandi, N. K. Katari, W. Mekprasart, W. Pecharapa, D. P. Dutta i B. R. Ravuri, *Energy Technol.* **9** (2021) 2000845.
142. G. Suman, C. S. Rao, P. K. Ojha, M. S. S. Babu i R. B. Rao, *J. Mater. Sci.* **52** (2017) 5038–5047.
143. Q. Zhou, L. Wang, W. Li, K. Zhao, M. Liu, Q. Wu, Y. Yang, G. He, I. P. Parkin, P. R. Shearing, D. J. L. Brett, J. Zhang i X. Sun, *Electrochem. Energy Rev.* **4** (2021) 793–823.
144. S. A. Novikova, R. V. Larkovich, A. A. Chekannikov, T. L. Kulova, A. M. Skundin i A. B. Yaroslavl'tsev, *Inorg. Mater.* **54** (2018) 794–804.
145. L. Bi, X. Liu, X. Li, B. Chen, Q. Zheng, F. Xie, Y. Huo i D. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** (2020) 21039–21046.
146. X. Rao, J. Wang, M.-A. Yang, H. Zhao i Z. Li, *APL Materials* **10** (2022) 010701.
147. B. Schumacher, H.-G. Bach, P. Spitzer i J. Obrzut, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, str. 431–484.

148. L. Pavić, Ž. Skoko, A. Gajović, D. Su i A. Moguš-Milanković, *J. Non-Cryst. Solids* **502** (2018) 44–53.
149. L. Pavić, K. Sklepić, Ž. Skoko, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 23312–23322.
150. L. Pavić, J. Nikolić, M. P. F. Graça, B. F. O. Costa, M. A. Valente, Ž. Skoko, A. Šantić i A. Moguš-Milanković, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **11** (2020) 97–111.
151. A. Šantić, Strukturna i električna svojstva željeznih fosfatnih stakala dopiranih metalnim oksidima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2005.
152. H. L. Tuller, D. P. Button i D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* **40** (1980) 93–118.
153. O. L. Anderson i D. A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 573–580.
154. D. Ravaine i J. L. Souquet, *Phys. Chem. Glasses* **18** (1977).
155. K. Funke, *Solid State Ionics* **28–30** (1988) 100–107.
156. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **22** (1993) 111–195.
157. K. Funke, *Solid State Ionics* **94** (1997) 27–33.
158. A. Pradel i M. Ribes, *Mater. Sci. Eng., B* **3** (1989) 45–56.
159. S. W. Martin i C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **83** (1986) 185–207.
160. K. Funke i R. D. Banhatti, *Solid State Ionics* **169** (2004) 1–8.
161. K. Funke i R. D. Banhatti, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1551–1557.
162. V. N. Bogomolov i D. N. Mirlin, *Phys. Status Solidi B* **27** (1968) 443–453.
163. J. D. Mackenzie i H. Nasu, *Physics of Disordered Materials*, Springer US, Boston, MA, 1985, str. 469–482.
164. S. L. Kraevski, T. F. Evdokimov, U. F. Solonov i E. Shishmentseva, *Fiz. Khim. Stekla* **4** (1978).
165. J. C. Bazan, J. A. Duffy, M. D. Ingram i M. R. Mallace, *Solid State Ionics* **86–88** (1996) 497–501.
166. L. Bih, M. El Omari, J.-M. Réau, M. Haddad, D. Boudlich, A. Yacoubi i A. Nadiri, *Solid State Ionics* **132** (2000) 71–85.
167. L. Bih, M. El Omari, J. M. Réau, A. Nadiri, A. Yacoubi i M. Haddad, *Mater. Lett.* **50** (2001) 308–317.
168. S. Renka, R. D. Banhatti, G. Tricot, P. Kalenda, L. Pavić, P. Mošner, L. Koudelka i A. Šantić, *J. Mater. Chem. C* **11** (2023) 9628–9639.
169. M. Razum, Utjecaj miješanih oksida prijelaznih metala na polaronsku vodljivost vanadatno-fosfatnih stakala, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2024.
170. J. Nikolić, A. Šantić, L. Pavić, D. Pajić, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 657–665.
171. J. Nikolić, L. Pavić, A. Šantić, P. Mošner, L. Koudelka, D. Pajić i A. Moguš-Milanković, *J. Am. Ceram. Soc.* **101** (2018) 1221–1235.
172. L. Pavić, A. Šantić, J. Nikolić, P. Mošner, L. Koudelka, D. Pajić i A. Moguš-Milanković, *Electrochim. Acta* **276** (2018) 434–445.
173. A. Šantić, J. Nikolić, L. Pavić, R. D. Banhatti, P. Mošner, L. Koudelka i A. Moguš-Milanković, *Acta Mater.* **175** (2019) 46–54.
174. A. Šantić, J. Nikolić, S. Renka, L. Pavić, P. Mošner, L. Koudelka, G. Tricot i A. Moguš-Milanković, *Solid State Ionics* **375** (2022) 115849.
175. J. Nikolić, Novi pogledi na mehanizme električnoga prijenosa u ionsko-polaronskim staklima, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.

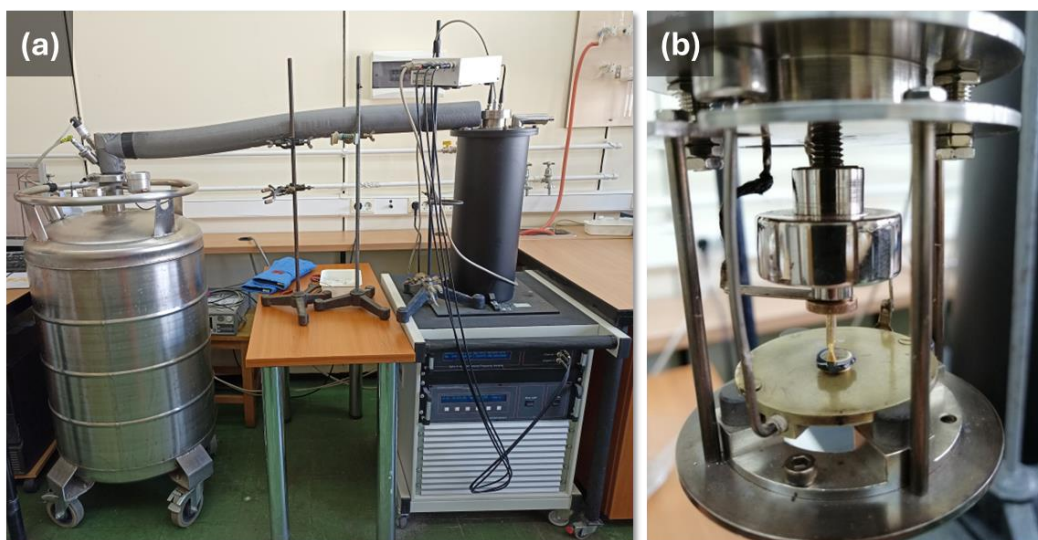
176. E. Barsoukov i J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment i Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2018.
177. A. K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673–679.
178. J. R. Macdonald, *Solid State Ionics* **133** (2000) 79–97.
179. D. L. Sidebottom, P. F. Green i R. K. Brow, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 2770–2776.
180. F. Kremer i A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
181. D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3653–3656.
182. D. L. Sidebottom, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 999–1014.
183. D. L. Sidebottom i J. Zhang, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 5503–5507.
184. J. C. Dyre i T. B. Schröder, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 873–892.
185. S. Summerfield, *Philos. Mag. B* (1985).
186. B. Roling, *Solid State Ionics* **105** (1998) 185–193.
187. M. Bakry i L. Klinkenbusch, *Advances in Radio Science*, Copernicus GmbH, 2018, str. 23–28.
188. P. Atkins i T. Overton, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Great Britain, 2010.
189. X. Hu i A. C. K. Yip, *Front. Catal.* **1** (2021) 667675.
190. I. E. Wachs i K. Routray, *ACS Catal.* **2** (2012) 1235–1246.
191. J. C. Védrine, *Catalysts* **7** (2017) 341.
192. J.-M. M. Millet, *Top. Catal.* **38** (2006) 83–92.
193. I. Mastuura, T. Ishimura, S. Hayakawa i N. Kimura, *Catal. Today* **28** (1996) 133–138.
194. T. Ushikubo, *Catal. Today* **78** (2003) 79–84.
195. P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud i F. Márquez, *J. Catal.* **209** (2002) 445–455.
196. L. E. Briand, J.-M. Jehng, L. Cornaglia, A. M. Hirt i I. E. Wachs, *Catal. Today* **78** (2003) 257–268.
197. K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely i I. E. Wachs, *ACS Catal.* **1** (2011) 54–66.
198. J. Ferraz-Caetano, F. Teixeira i M. N. D. S. Cordeiro, *Int. J. Mol. Sci.* **24** (2023) 12299.
199. N. Mizuno i K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2358–2370.
200. A. Corma, H. García i F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **110** (2010) 4606–4655.
201. C. Yoon i D. L. Cocke, *J. Non-Cryst. Solids* **79** (1986) 217–245.
202. B. R. Goldsmith, B. Peters, J. K. Johnson, B. C. Gates i S. L. Scott, *ACS Catal.* **7** (2017) 7543–7557.
203. T. V. Larina, S. V. Cherepanova, N. A. Rudina, B. A. Kolesov i A. N. Zagoruiko, *Catal. Sustainable Energy* **2** (2016) 87–95.
204. J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler i W. Schuhmann, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016) 1502313.
205. C. G. Morales-Guio i X. Hu, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 2671–2681.
206. T. Stolar, A. Prašnikar, V. Martinez, B. Karadeniz, A. Bjelić, G. Mali, T. Friščić, B. Likozar i K. Užarević, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 3070–3077.
207. C. J. Kiely i G. J. Hutchings, *Appl. Catal., A* **325** (2007) 194–197.
208. J. H. Van Gerpen i B. B. He, *Advances in Biorefineries*, Woodhead Publishing, 2014, str. 441–475.
209. G. Knothe, *Prog. Energy Combust. Sci.* **36** (2010) 364–373.
210. Y. Wang, Q. Yang, L. Ke, Y. Peng, Y. Liu, Q. Wu, X. Tian, L. Dai, R. Ruan i L. Jiang, *Fuel* **283** (2021) 119170.
211. S. A. W. Hollak, J. H. Bitter, J. van Haveren, K. P. de Jong i D. S. van Es, *RSC Adv.* **2** (2012) 9387–9391.

212. W. Li, Y. Gao, S. Yao, D. Ma i N. Yan, *Green Chem.* **17** (2015) 4198–4205.
213. B. Chen, Z. Zhou, Y. Li, K. B. Tan, Y. Wang, X. Rao, J. Huang, X. Zhang, Q. Li i G. Zhan, *Appl. Catal., B* **338** (2023) 123067.
214. M. Snåre, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, K. Eränen i D. Yu. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 5708–5715.
215. A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong i S. Assabumrungrat, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **278** (2015) 249–258.
216. M. Safa Gamal, N. Asikin-Mijan, M. Arumugam, U. Rashid i Y. H. Taufiq-Yap, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **144** (2019) 104690.
217. D. Zeng, Y. Li, H. Ma, F. Cui i J. Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** (2021) 15612–15622.
218. R. W. Gosselink, D. R. Stellwagen i J. H. Bitter, *Angew. Chem., Int. Ed.* **52** (2013) 5089–5092.
219. K. D. Maher, K. M. Kirkwood, M. R. Gray i D. C. Bressler, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 5328–5336.
220. J.-O. Shim, D.-W. Jeong, W.-J. Jang, K.-W. Jeon, S.-H. Kim, B.-H. Jeon, H.-S. Roh, J.-G. Na, Y.-K. Oh, S. S. Han i C. H. Ko, *Catal. Commun.* **67** (2015) 16–20.
221. J.-O. Shim, K.-W. Jeon, W.-J. Jang, H.-S. Na, J.-W. Cho, H.-M. Kim, Y.-L. Lee, D.-W. Jeong, H.-S. Roh i C. H. Ko, *Appl. Catal., B* **239** (2018) 644–653.
222. H. Chen, S. Yao, W. Lin, Z. Zhang, X. Hu, X. Liu, B. Yan, K. Chen, Y. Qin, Y. Zhu, X. Lu, P. Ouyang, J. Fu i J. G. Chen, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **390** (2020) 124603.
223. J. Zhong, Q. Deng, T. Cai, X. Li, R. Gao, J. Wang, Z. Zeng, G. Dai i S. Deng, *Fuel* **292** (2021) 120248.
224. D. Zagorac, H. Müller, S. Ruehl, J. Zagorac i S. Rehme, *J. Appl. Crystallogr.* **52** (2019) 918–925.
225. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65–71.
226. R. J. Hill i C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 467–474.
227. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König i G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
228. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan i G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **40** (2002) 70–76.
229. G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J.-P. Rebouillat i A. Liénard, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 2513–2530.
230. G. Tricot, J. Trébosc, F. Pourpoint, R. Gauvin i L. Delevoye, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, 2014, str. 145–184.
231. J. C. C. Chan i H. Eckert, *J. Magn. Reson.* **147** (2000) 170–178.
232. L. Koudelka, J. Pospíšil, P. Mošner, L. Montagne i L. Delevoye, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 129–133.
233. L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne i B. Revel, *J. Non-Cryst. Solids* **437** (2016) 64–71.
234. S. Marijan, M. Razum, T. Klasner, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk i L. Pavić, *J. Phys. Chem. Solids* **181** (2023) 111461.
235. S. Marijan i L. Pavić, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **31** (2024) 186–196.
236. H. Hirashima, A. Sato i T. Yoshida, *Yogyo Kyokaishi* **94** (1986) 875.
237. M. Moutataouia, J. Iaataren i M. Lamire, *Glass Phys. Chem.* **46** (2020) 497–509.
238. Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbitten, J. C. Mauro, E. D. Zanotto i Y. Yue, *Chem. Rev.* **119** (2019) 7848–7939.
239. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

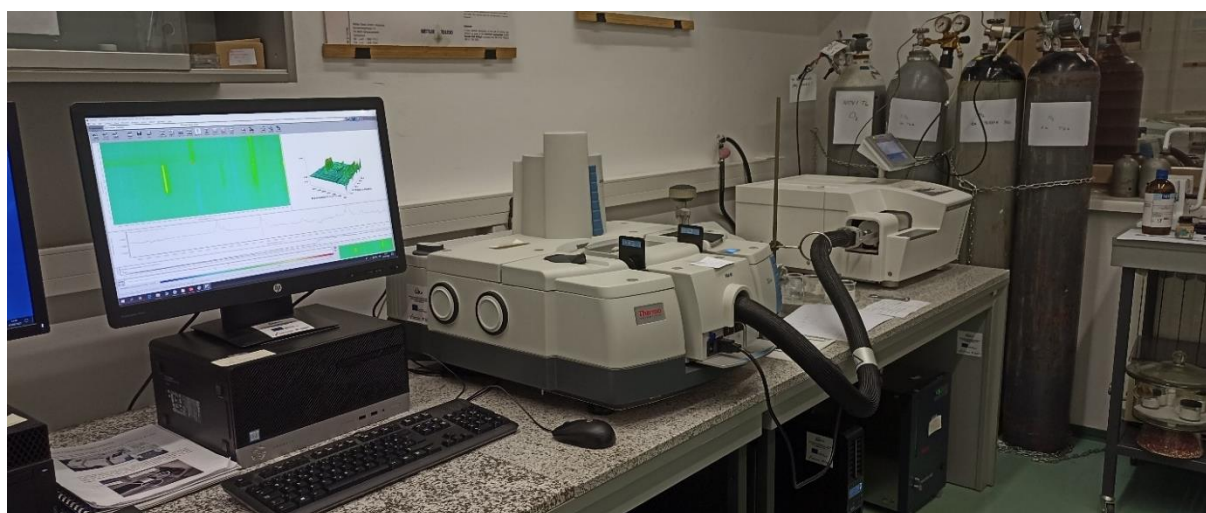
240. D. C. Craig i N. C. Stephenson, *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 89–100.
241. S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos i A. EL Bouari, *Heliyon* **7** (2021) e07113.
242. C. R. Rambo, L. Ghussn, F. F. Sene i J. R. Martinelli, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 3739–3743.
243. Y. Attafi i S. Liu, *J. Non-Cryst. Solids* **447** (2016) 74–79.
244. R. Iordanova, M. Milanova, L. Aleksandrov, K. Shinozaki i T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids* **543** (2020) 120132.
245. L. Karam, F. Adamietz, V. Rodriguez, F. Bondu, A. Lepicard, T. Cardinal, E. Fargin, K. Richardson i M. Dussauze, *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **128** (2020) 043106.
246. B. Wang, M. Greenblatt i J. Yan, *Solid State Ionics* **69** (1994) 85–89.
247. C. M. Chu, J. J. Wu, S. W. Yung, T. S. Chin, T. Zhang i F. B. Wu, *J. Non-Cryst. Solids* **357** (2011) 939–945.
248. P. Hejda, J. Holubová, Z. Černošek i E. Černošková, *J. Non-Cryst. Solids* **462** (2017) 65–71.
249. Z. Teixeira, O. L. Alves i I. O. Mazali, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 256–263.
250. R. R. Pereira, F. T. Aquino, A. Ferrier, P. Goldner i R. R. Gonçalves, *J. Lumin.* **170** (2016) 707–717.
251. K. J. Rao, K. C. Sobha i S. Kumar, *J. Chem. Sci.* **113** (2001) 497–514.
252. B. Ferreira, E. Fargin, J. P. Manaud, G. L. Flem, V. Rodriguez i T. Buffeteau, *J. Non-Cryst. Solids* **343** (2004) 121–130.
253. T. Hübert, G. Mosel i K. Witke, *Glass Phys. Chem.* **27** (2001) 114–120.
254. S. Hayakawa, T. Yoko i S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **183** (1995) 73–84.
255. V. Dimitrov i Y. Dimitriev, *J. Non-Cryst. Solids* **122** (1990) 133–138.
256. D. Rair, A. Rochdi, A. Majjane, T. Jermoumi, A. Chahine i M. E. Touhami, *J. Non-Cryst. Solids* **432** (2016) 459–465.
257. E. E. Assem i I. Elmehasseb, *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 2071–2076.
258. M. Munakata, *Solid-State Electron.* **1** (1960) 159–163.
259. I. G. Austin i M. Sayer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** (1974) 905.
260. B. D. Jordan i C. Calvo, *Can. J. Phys.* **55** (1977) 436–441.
261. D. L. Sidebottom, P. F. Green i R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **222** (1997) 354–360.
262. S. Sanghi, A. Sheoran, A. Agarwal i S. Khasa, *Phys. B (Amsterdam, Neth.)* **405** (2010) 4919–4924.
263. M. P. F. Graça, B. M. G. Melo, P. R. Prezas, M. A. Valente, F. N. A. Freire i L. Bih, *Mater. Des.* **86** (2015) 427–435.
264. N. K. Mohan, M. R. Reddy, C. K. Jayasankar i N. Veeraiah, *J. Alloys Compd.* **458** (2008) 66–76.
265. P. B. Macedo, C. T. Moynihan i R. Bose, *Phys. Chem. Glasses* **13** (1972) 171–179.
266. A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, H. Blažanović, P. Mošner, M. Vorokhta i L. Koudelka, *J. Power Sources* **242** (2013) 91–98.
267. D. C. Sinclair, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **34** (1995) 55–65.
268. S. Marijan, T. Klasner, M. Miroslavljević, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk i L. Pavić, *Int. J. Mol. Sci.* **25** (2024) 3005.
269. I. A. Saiko, N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, E. A. Il'ina, N. G. Molchanova i N. I. Kadyrova, *Solid State Ionics* **345** (2020) 115180.
270. L. Bih, M. Azrour, B. Manoun, M. P. F. Graça i M. A. Valente, *J. Spectrosc. (New York, NY, U. S.)* (2013) 123519.
271. T. Barth, *Nor. Geol. Tidsskr.* **8** (1925) 201–219.

272. W. Meyer, H. Neldel, *Z. tech. Physik* (1937).
273. L.-F. Mao, H. Ning, C. Hu, Z. Lu i G. Wang, *Sci. Rep.* **6** (2016) 24777.
274. M. S. Bhatnagar, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **32** (1993) 53–113.
275. Y. Meng, F. Taddeo, A. F. Aguilera, X. Cai, V. Russo, P. Tolvanen i S. Leveneur, *Catalysts* **11** (2021) 765.
276. J. Pisk, S. Marijan, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, D. Agustin, Ž. Skoko i L. Pavić, *J. Non-Cryst. Solids* **626** (2024) 122780.
277. A. Grzechnik, Y. Ueda, T. Yamauchi, M. Hanfland, P. Hering, V. Potapkin i K. Frieze, *J. Phys.: Condens. Matter* **28** (2015) 035401.
278. M. Onoda, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 8957.
279. S. Marijan, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, L. Pavić i J. Pisk, *J. Non-Cryst. Solids* **651** (2025) 123386.
280. S. Niu, H. Yu, S. Zhao, X. Zhang, X. Li, K. Han, C. Lu i Y. Wang, *Renewable Energy* **133** (2019) 373–381.
281. R. P. Shepardon, E. A. Bazilevskaya i K. J. Harvatine, *J. Dairy Sci.* **103** (2020) 8967–8975.
282. W. Li, X. Zhang, R. Liu, S. Xu, S. Xu, Y. Lan, Y. Fu, Y. Zhang, Y. Feng i W. Cao, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **461** (2023) 141906.
283. S. Niu, Y. Zhou, H. Yu, C. Lu i K. Han, *Energy Convers. Manage.* **149** (2017) 495–504.
284. B. Wu, Y. Zhao, Q. Liu, C. Zhou, X. Zhang i J. Lei, *J. Therm. Anal. Calorim.* **137** (2019) 1225–1232.
285. C. Zheng, X. Zhang, Z. Qiao i D. Lei, *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 181–185.
286. Y. Chen, H. Liu i W.-L. Ye, *Scr. Mater.* **59** (2008) 372–375.
287. R. Abazari, S. Sanati i L. A. Saghatforoush, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **236** (2014) 82–90.
288. M. Przeźniak-Welenc, M. Łapiński, T. Lewandowski, B. Kościelska, L. Wicikowski i W. Sadowski, *J. Nanomater.* **2015** (2015) 418024.
289. D. Govindarajan, V. Uma Shankar i R. Gopalakrishnan, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* **30** (2019) 16142–16155.
290. Y. Zhang, N. Wang, Y. Huang, W. Wu, C. Huang i C. Meng, *Ceram. Int.* **40** (2014) 11393–11398.
291. Y. Zhang, C. Zhang, W. Li, Q. Xiao, F. Jiao, S. Xu, Y. Lan, Y. Fu, C.-M. Shu i W. Cao, *Renewable Energy* **217** (2023) 119115.
292. A.-J. Dong, J.-W. Zhang, K. Jiang i L.-D. Deng, *J. Mater. Sci.:Mater. Med.* **19** (2008) 39–46.
293. B. Hanna i F. H. Khalil, *Surf. Technol.* **17** (1982) 61–68.
294. T. Srikumar, C. Srinvasa Rao, Y. Gandhi, N. Venkatramaiah, V. Ravikumar i N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* **72** (2011) 190–200.

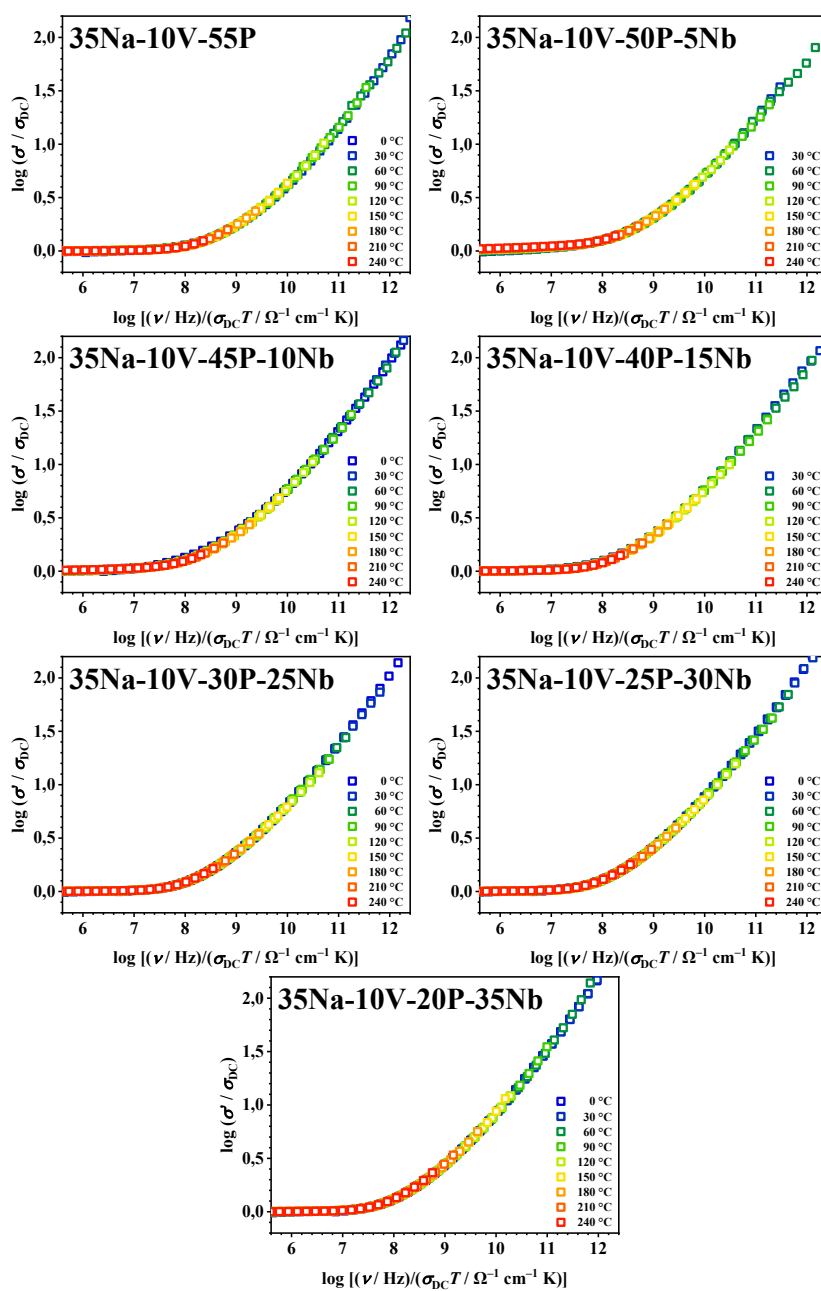
§ 8. DODATAK



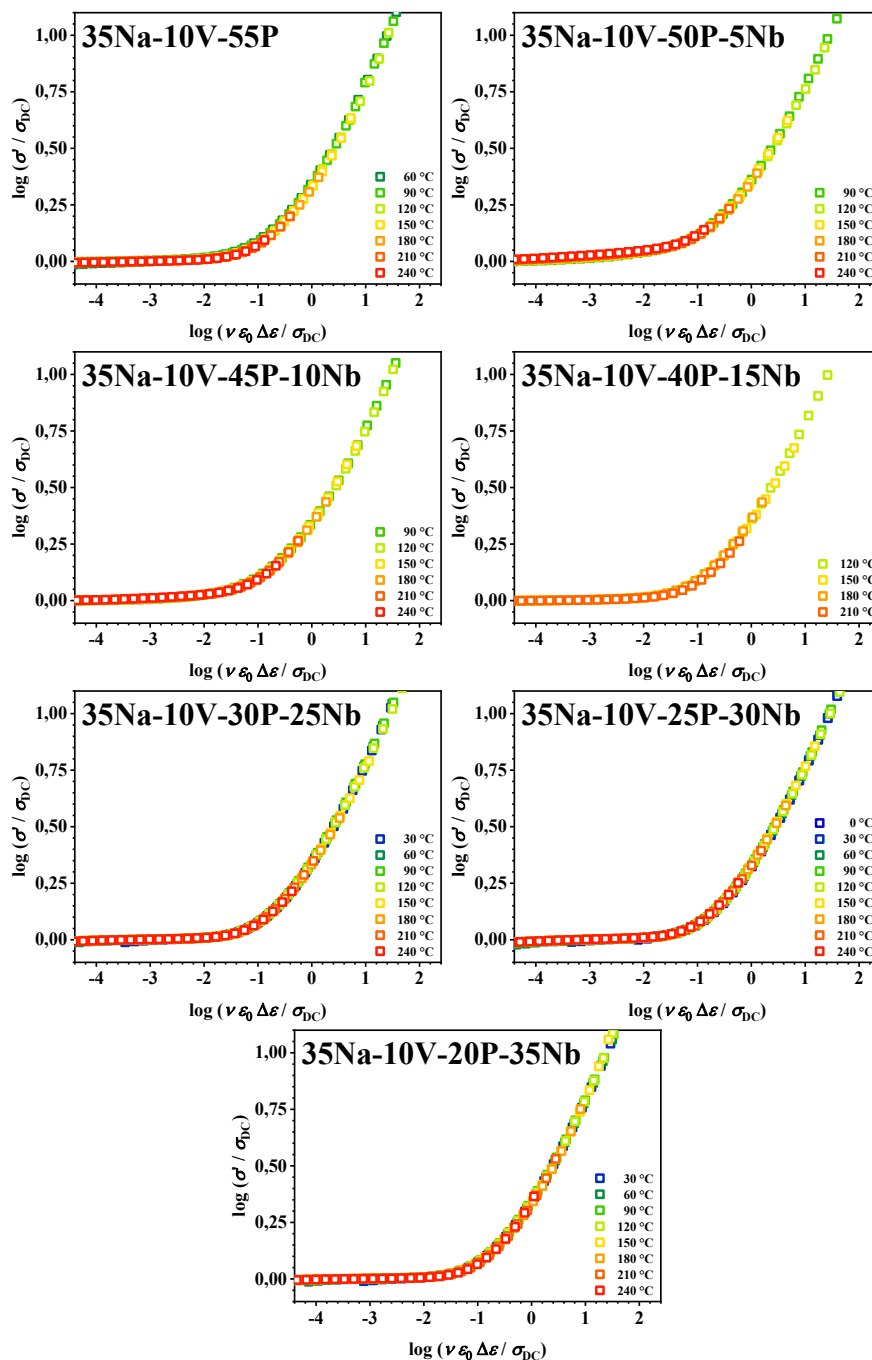
Slika D1. (a) Sustav za impedancijsku spektroskopiju i (b) ćelija s uzorkom.



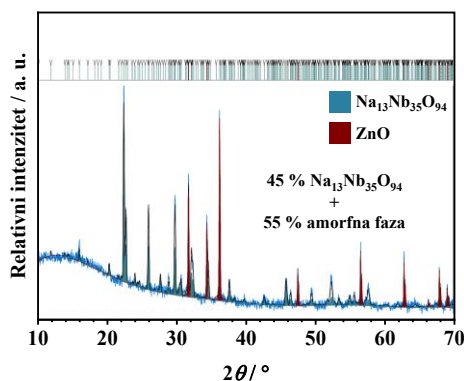
Slika D2. Spregnuti TGA-IR sustav.



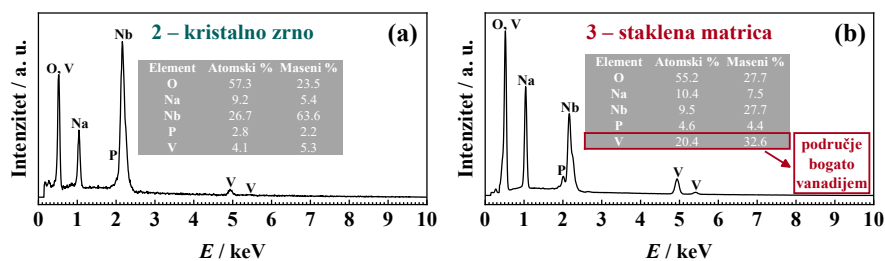
Slika D3. Summerfieldovo skaliranje spektra električne provodnosti stakala iz serije 35Na10V-PNb.



Slika D4. Sidebottomovo skaliranje spektara električne provodnosti stakala iz serije 35Na10V-PNb.



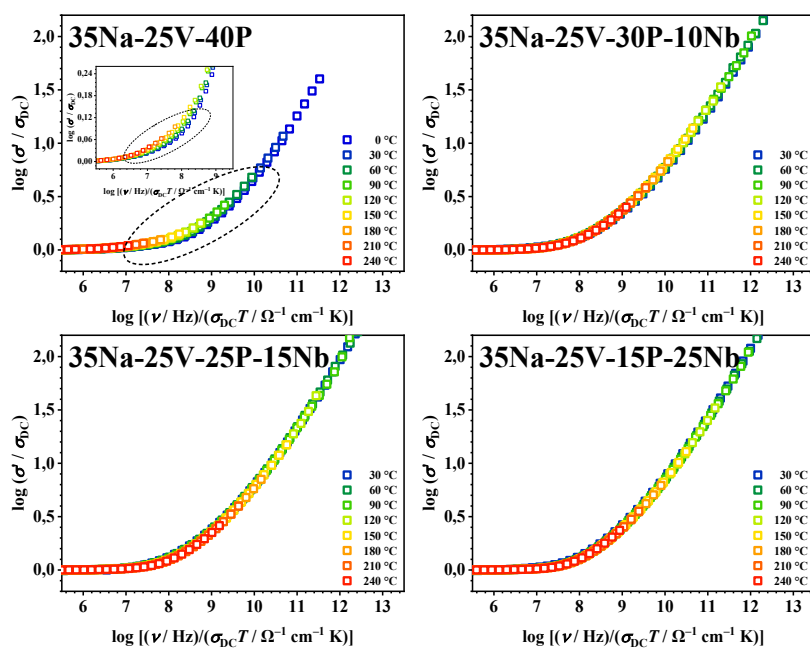
Slika D5. Rietveldovo utočnjavanje difraktograma staklo-keramike **35Na-25V-5P-35Nb** pomiješane sa ZnO kao unutarnjim standardom za kvantifikaciju amorfne faze. Eksperimentalni podaci su prikazani plavom linijom, izračunati difraktogram crnom bojom, a položaji difrakcijskih linija kristalnih faza $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ i ZnO označeni su zelenom i crvenom bojom.



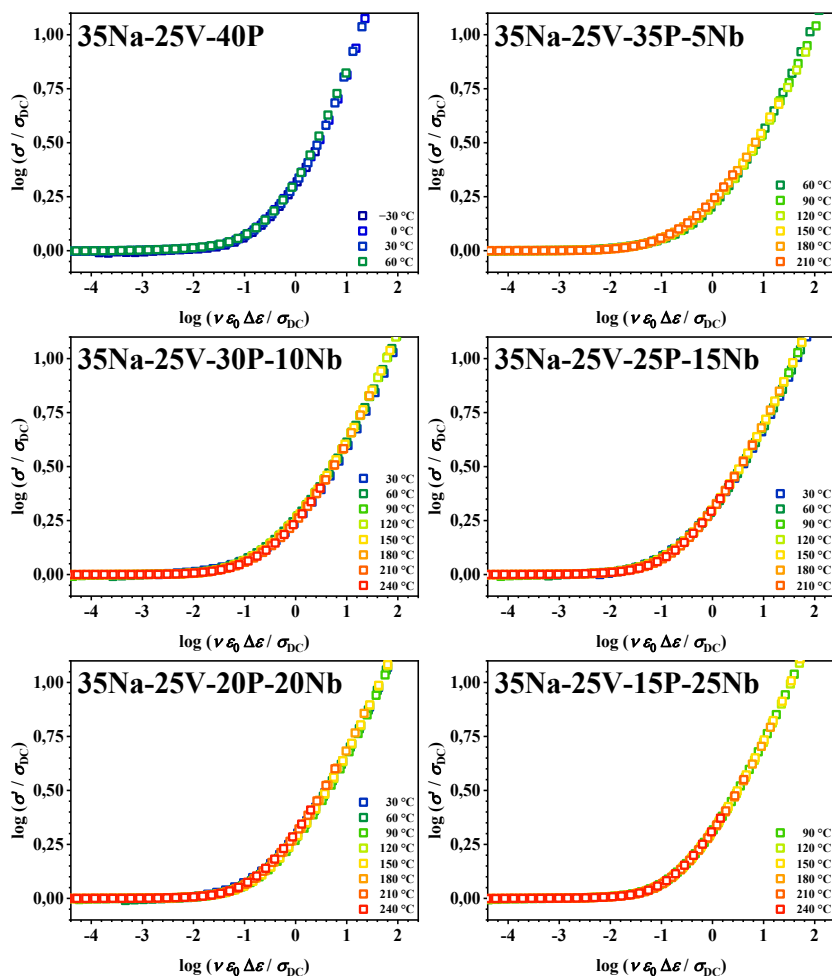
Slika D6. EDS spektri odabranih područja staklo-keramike **35Na-10V-15P-40Nb**.

Tablica D1. Karakteristične vrpce prisutne u Ramanovim i IR spektrima uzoraka iz serije **35Na25V-PNb**

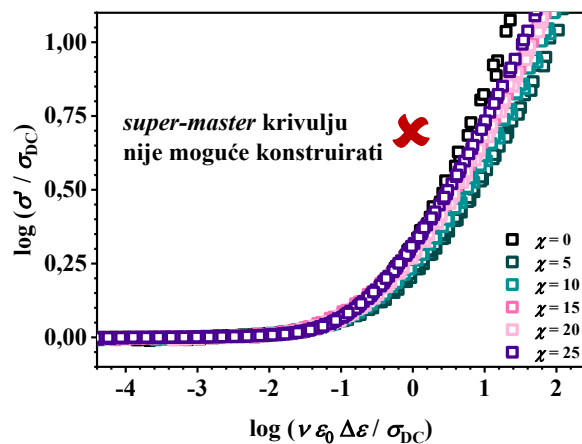
ν / cm^{-1}				Asignacija vrpcei
Raman	Ref.	IR-ATR	Ref.	
240–280	32,67,73,75, 241	-	-	deformacija oktaedarskih jedinica NbO_6
270–285, 365–380	32,67,73,75, 241	400–600	242,243	$\delta(\text{O}=\text{P}-\text{O})$ i $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$
450	32,67,73,75, 241,244,245	420–530	246,247	veza $\text{P}-\text{O}-\text{Nb}$
450–550	93	450–550	83,254–257	$\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ u metavanadatnim lancima
555, 605	32,67,73,75, 241,244,245	530–665	246,247	spregnuti vibracijski modovi veza $\text{Nb}-\text{O}$ i $\text{O}-\text{P}-\text{O}$
630–660	32,67,73,75, 241,244,245	630–660	244	$\nu(\text{Nb}-\text{O})$ u oktaedarskim jedinicama NbO_6 povezanim preko vrhova
695	32,67,73,75, 241	675–715	75,242,243, 249	$\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, Q^2
640	91,248	640	83	veza $\text{P}-\text{O}-\text{V}$
735	32,67,73,75, 241	715–755	75,242,243, 249	$\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, Q^1
600–700	38	600–700	294	$\nu(\text{V}-\text{O}-\text{Nb})$
740–770	32,67,73,75, 241,244,245	760	244	$\nu(\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb})$ u oktaedarskim jedinicama NbO_6 povezanim preko vrhova
755–780	91	755–800	83	$\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$
-	-	880–920	75,243,245, 251,252	$\nu_{as}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
850	32,67,73,75, 241,244,245	830–860	244,250	$\nu(\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb})$ u oktaedarskim jedinicama NbO_6 povezanim u lance
945–965	32,67,73,75, 241,244,245	925–975	244,250	$\nu(\text{Nb}-\text{O})$ u deformiranim oktaedarskim jedinicama NbO_6
955–975	93	950–990	83,254–257	$\nu(\text{V}=\text{O})$
975–995	32,67,73,75, 241	975–995	75,242	$\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$, Q^0
1045–1075	32,67,73,75, 241	1045–1075	75,242,245, 252	$\nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})$, Q^0
1085–1125	32,67,73,75, 241	1085–1125	75,251,252	$\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$, Q^1
1135–1155	32,67,73,75, 241	1135–1155	75,252	$\nu_s(\text{PO}_2^-)$, Q^2
1185–1225	32,67,73,75, 240	1185–1225	75,244,250, 251	$\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$, Q^1
1225–1275	32,67,73,75, 241	1225–1275	75,243,252	$\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$, Q^2



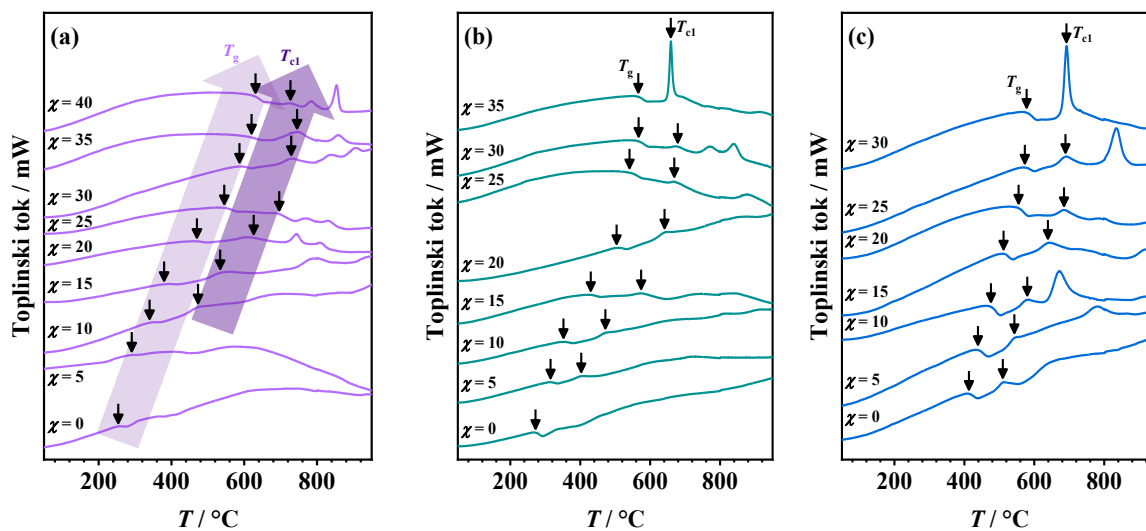
Slika D7. Summerfieldovo skaliranje spektara električne provodnosti stakala iz serije 35Na25V-PNb.



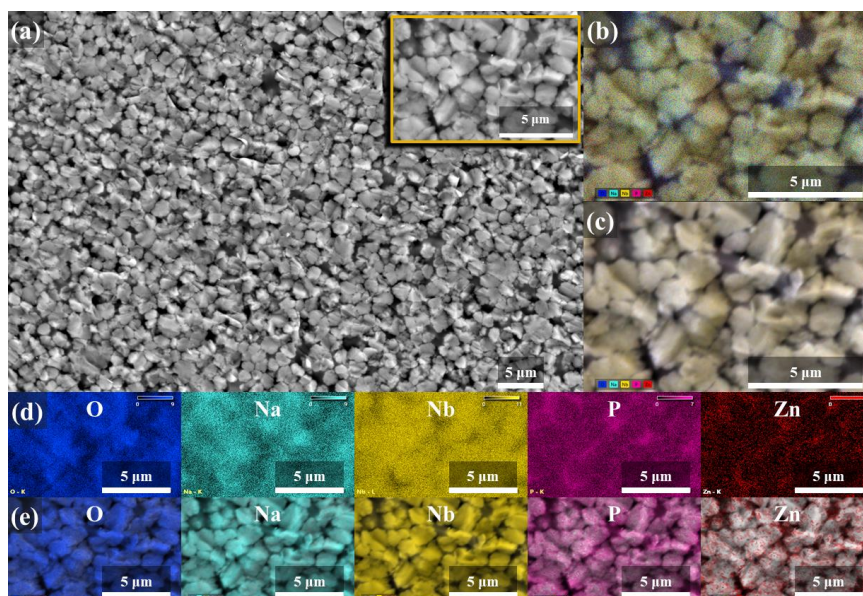
Slika D8. Sidebottomovo skaliranje spektara električne provodnosti stakala iz serije 35Na25V-PNb.



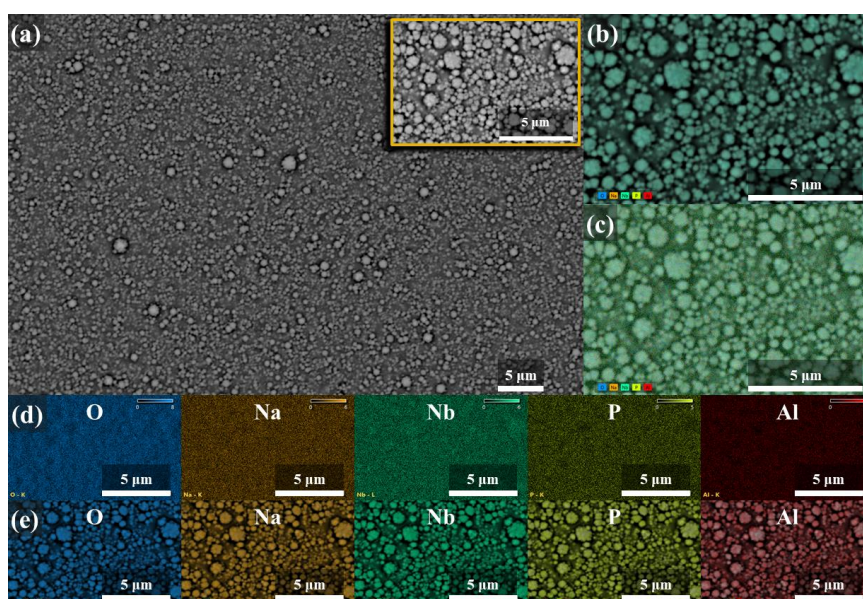
Slika D9. Preklapanje *master* krivulja provodnosti stakala iz serije 35Na25V-PNb dobivenih Sidebottomovim postupkom skaliranja.



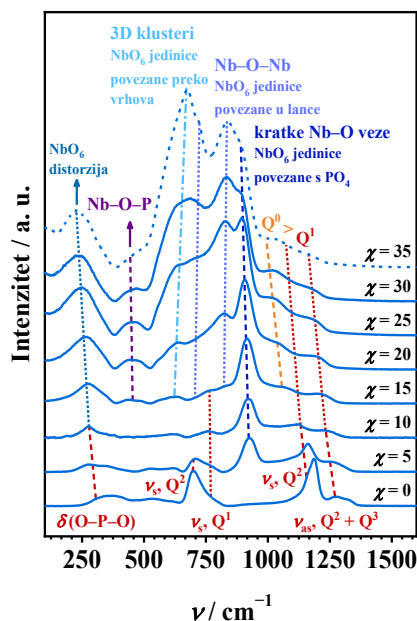
Slika D10. DSC krivulje stakala iz serija (a) 35Na-PNb, (b) 35Na10Zn-PNb i (c) 35Na10Al-PNb.



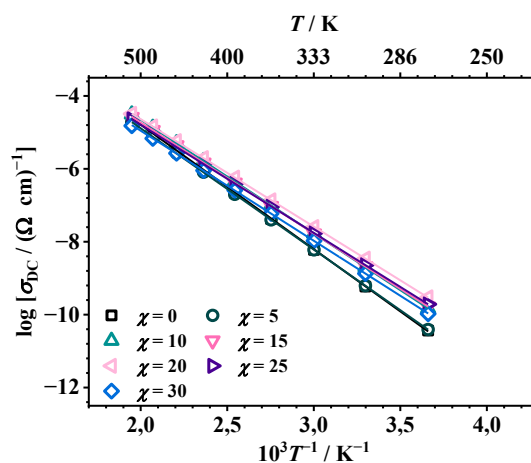
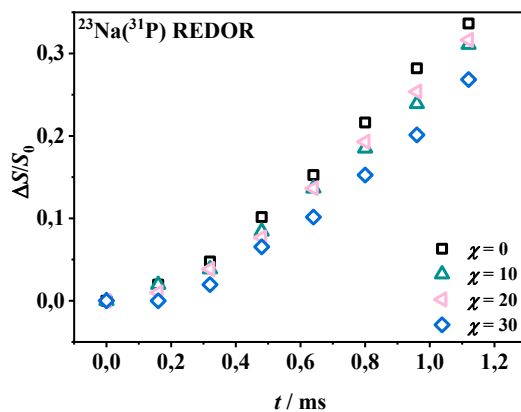
Slika D11. (a) SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-10Zn-15P-40Nb**, (b) kvalitativna i (c) kvantitativna EDS elementna mapa te (d) kvalitativne i (e) kvantitativne elementne mape za atome O, Na, Nb, P i Zn.

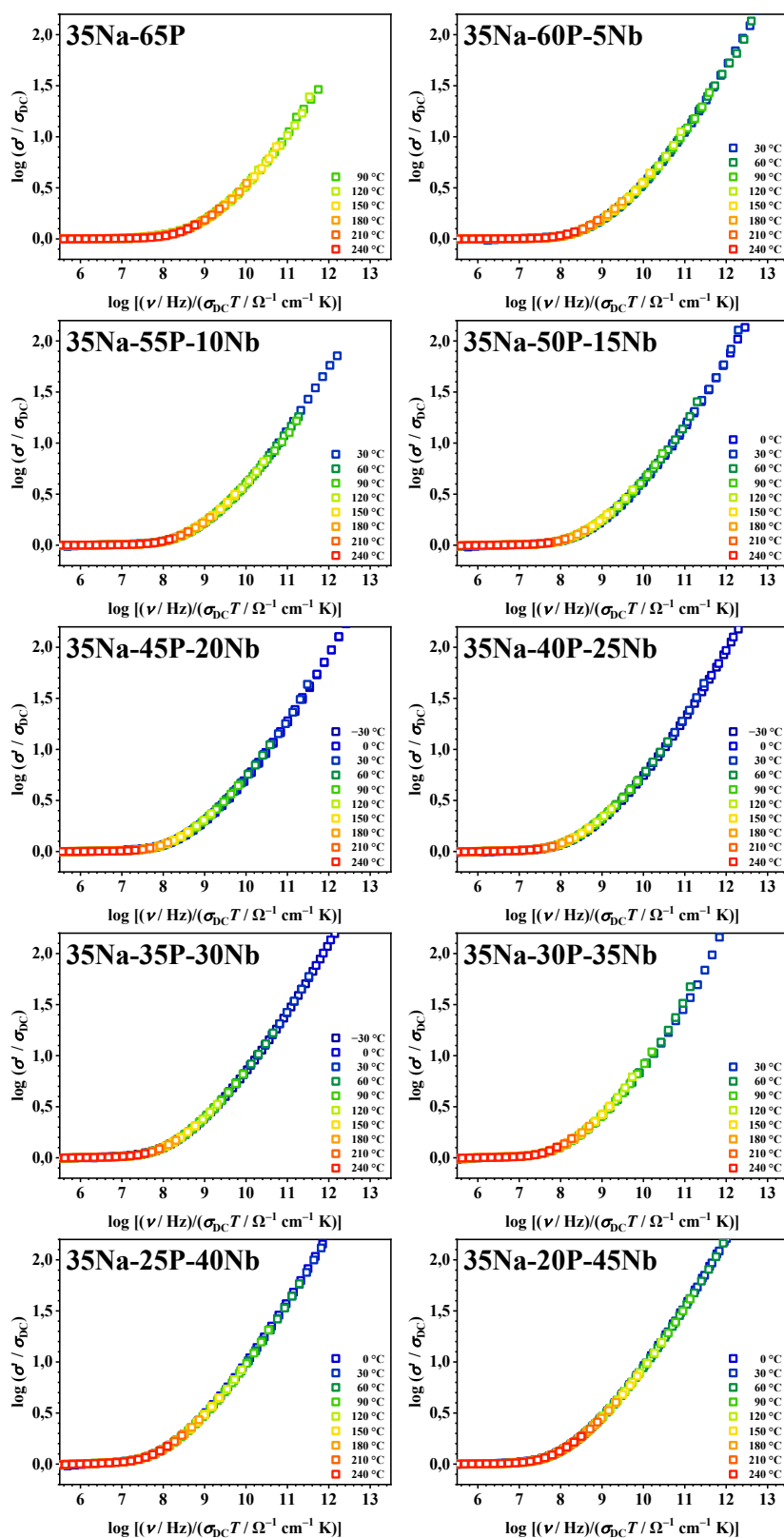


Slika D12. (a) SEM mikrografije staklo-keramike **35Na-10Al-20P-35Nb**, (b) kvalitativna i (c) kvantitativna EDS elementna mapa te (d) kvalitativne i (e) kvantitativne elementne mape za atome O, Na, Nb, P i Al.

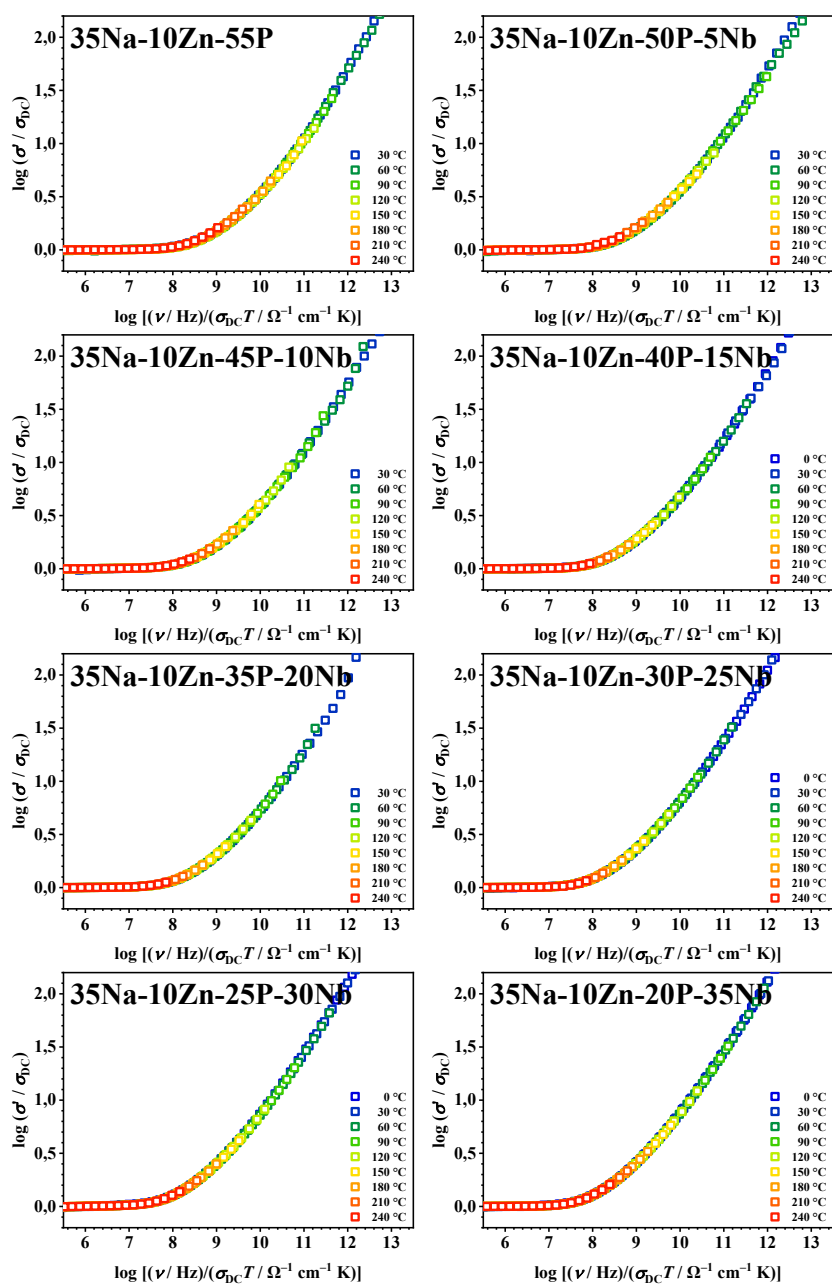


Slika D13. Ramanovi spektri uzoraka iz serije 35Na10Al-PNb.

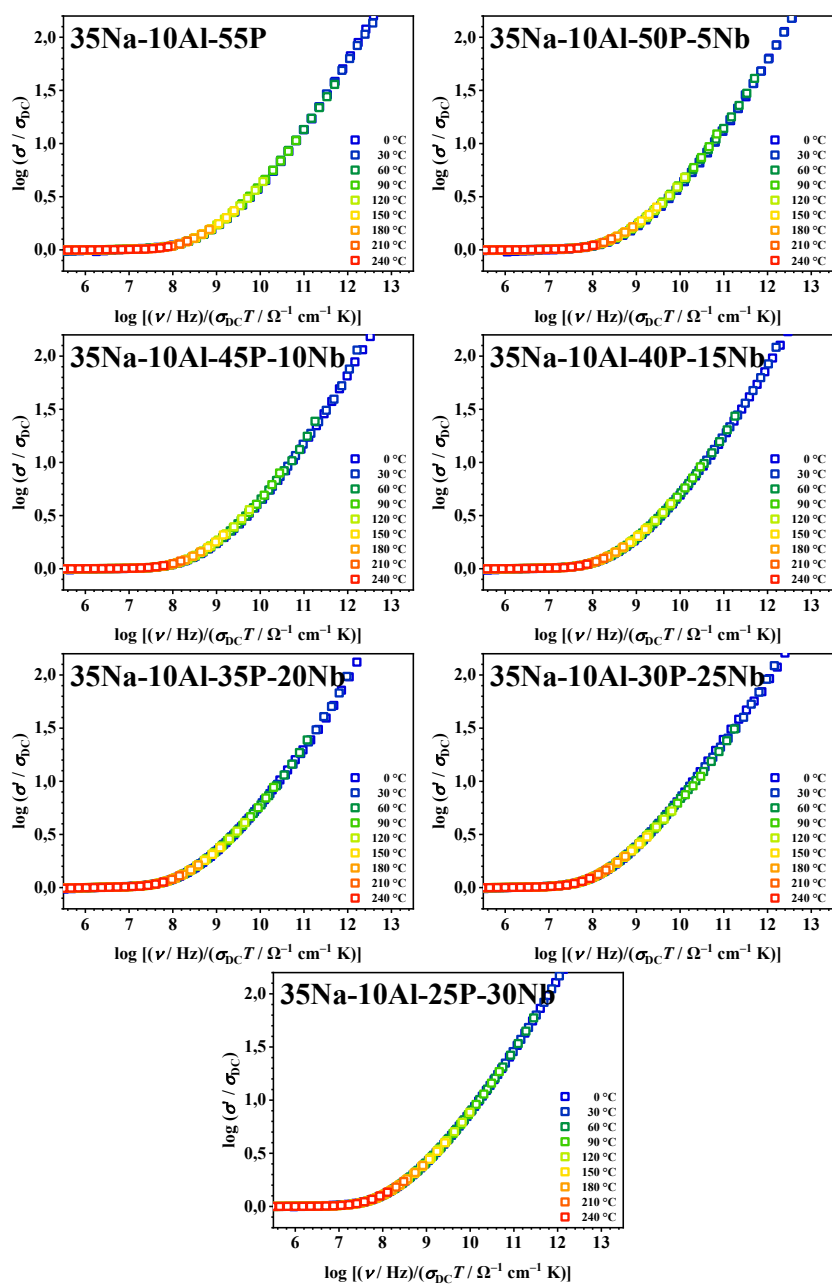
Slika D14. Ovisnost istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} , o recipročnoj temperaturi, $10^3 T^{-1}$, za uzorke iz serije 35Na10Al-PNb. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije na slici označavaju pravce dobivene linearnom regresijom.Slika D15. Rezultati $^{23}\text{Na}(^{31}\text{P})$ REDOR eksperimenata za uzorke iz serije 35Na10Al-PNb.



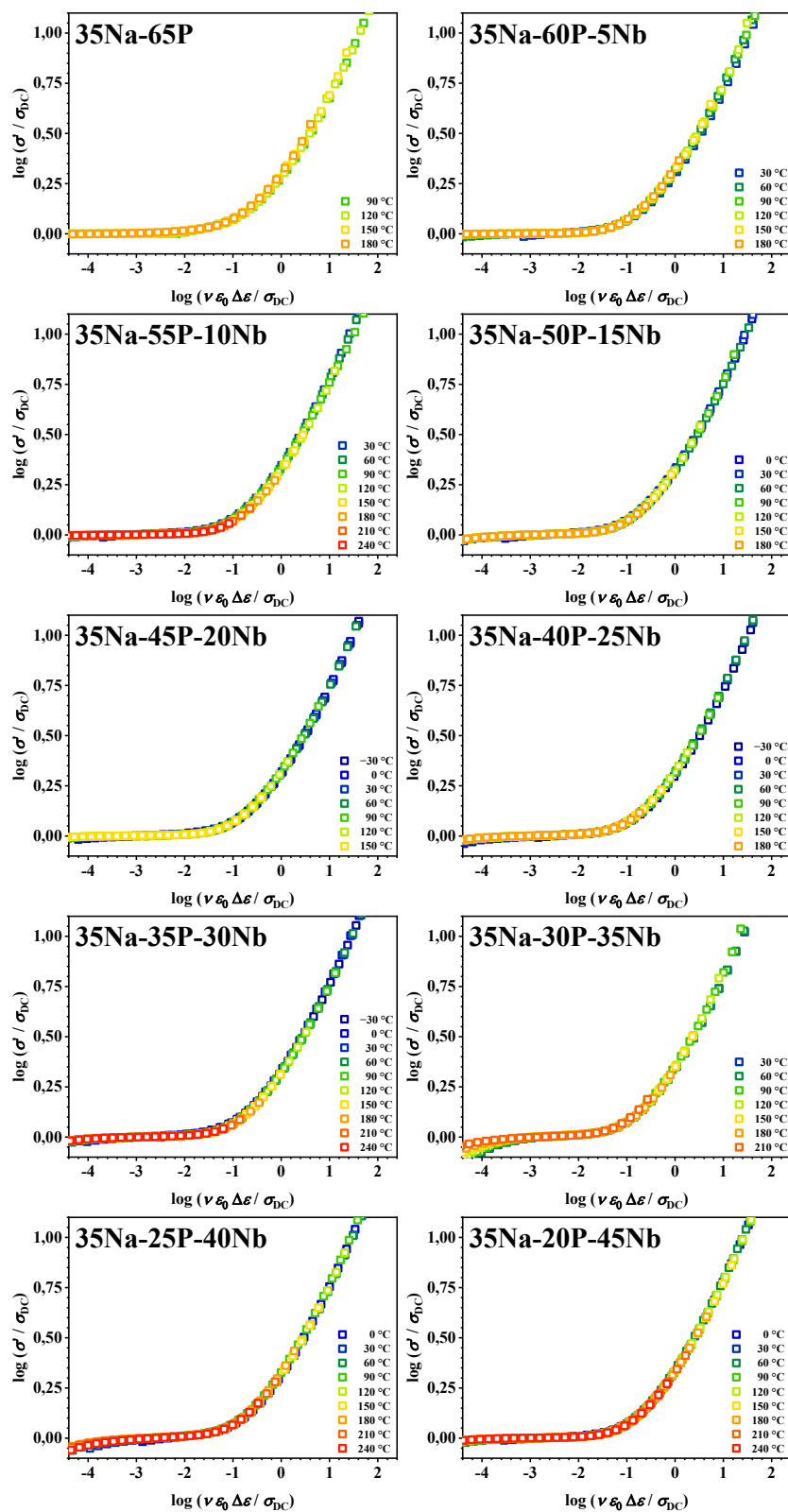
Slika D16. Spektri električne provodnosti stakala iz serije ^{35}Na -PNb skalirani koristeći Summerfieldov postupak.



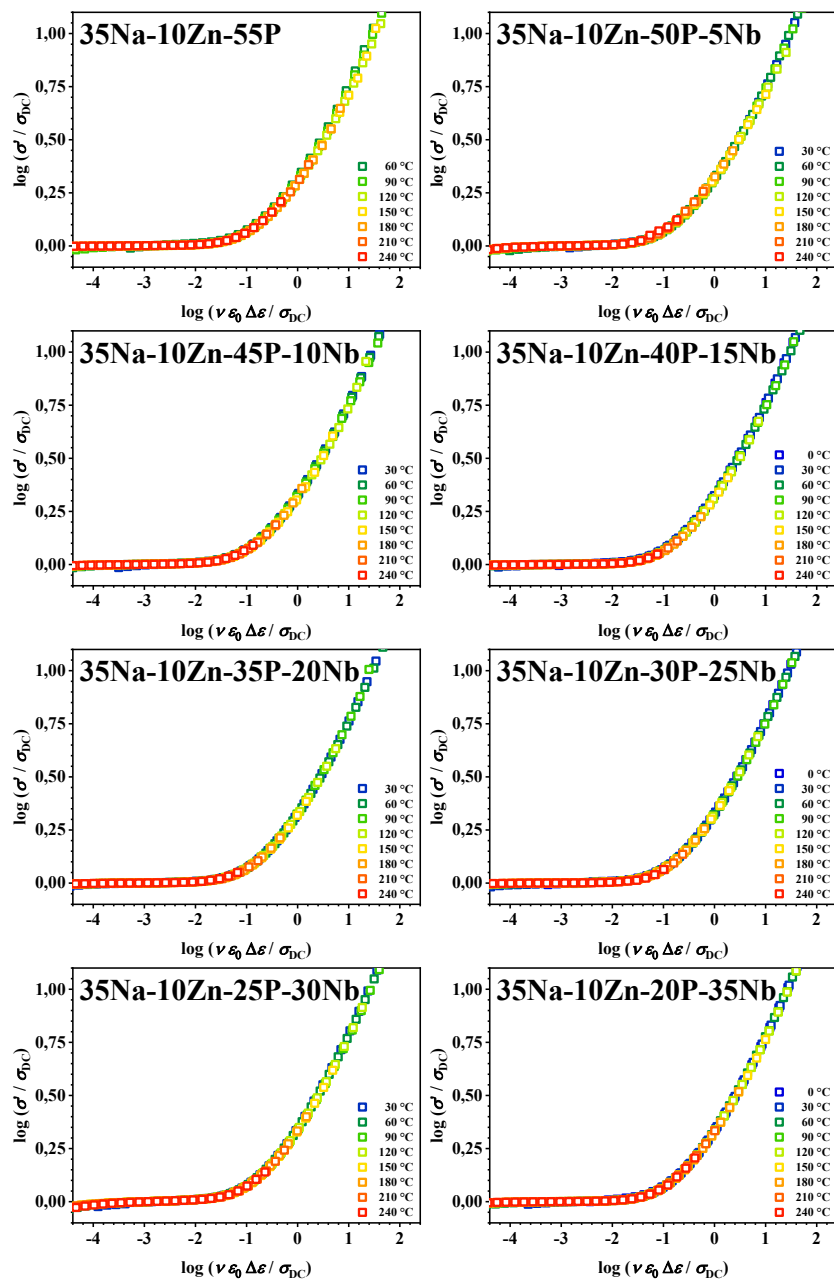
Slika D17. Spektri električne provodnosti stakala iz serije **35Na10Zn-PNb** skalirani koristeći Summerfieldov postupak.



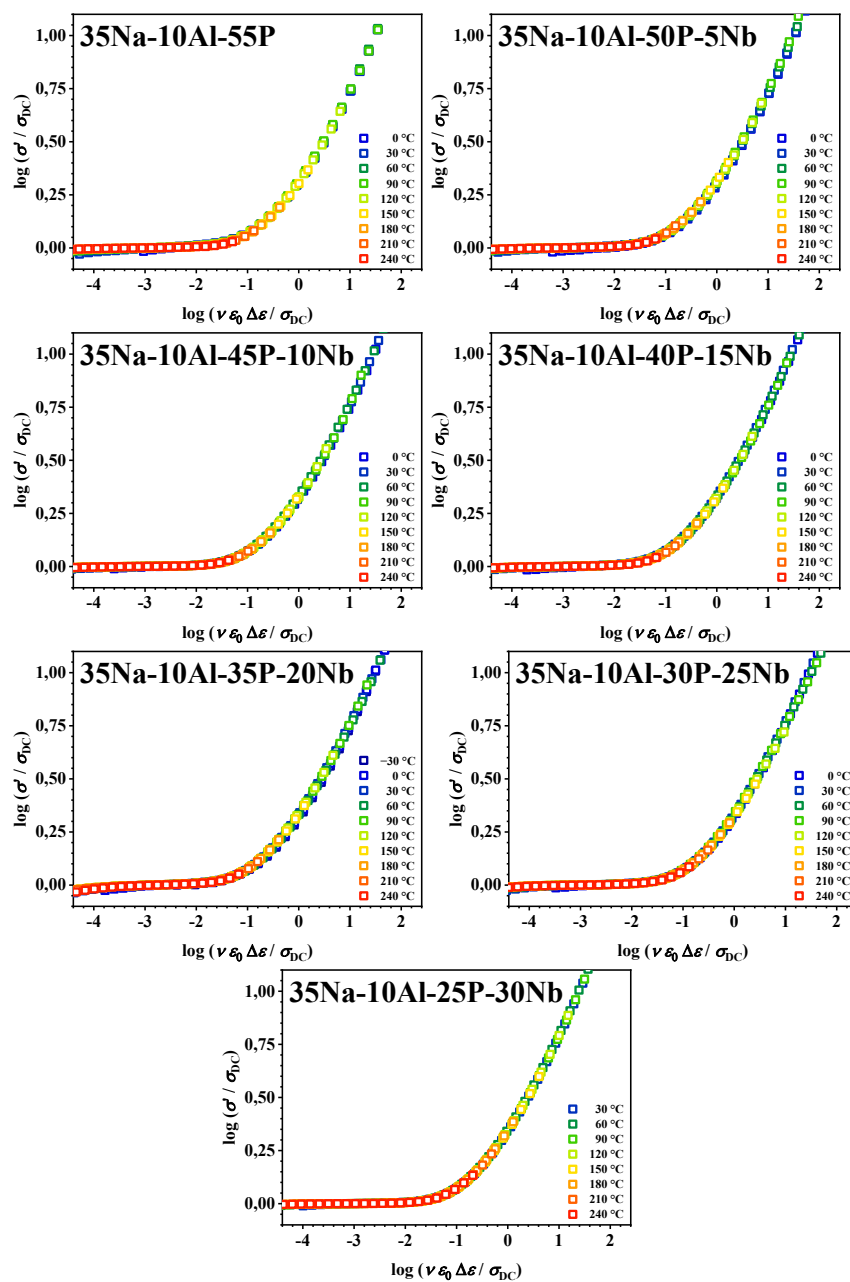
Slika D18. Spektri električne provodnosti stakala iz serije **35Na10Al-PNb** skalirani koristeći Summerfieldov postupak.



Slika D19. Spektri električne provodnosti stakala iz serije 35Na-PNb skalirani koristeći Sidebottomov postupak.



Slika D20. Spektri električne provodnosti stakala iz serije **35Na10Zn-PNb** skalirani koristeći Sidebottomov postupak.

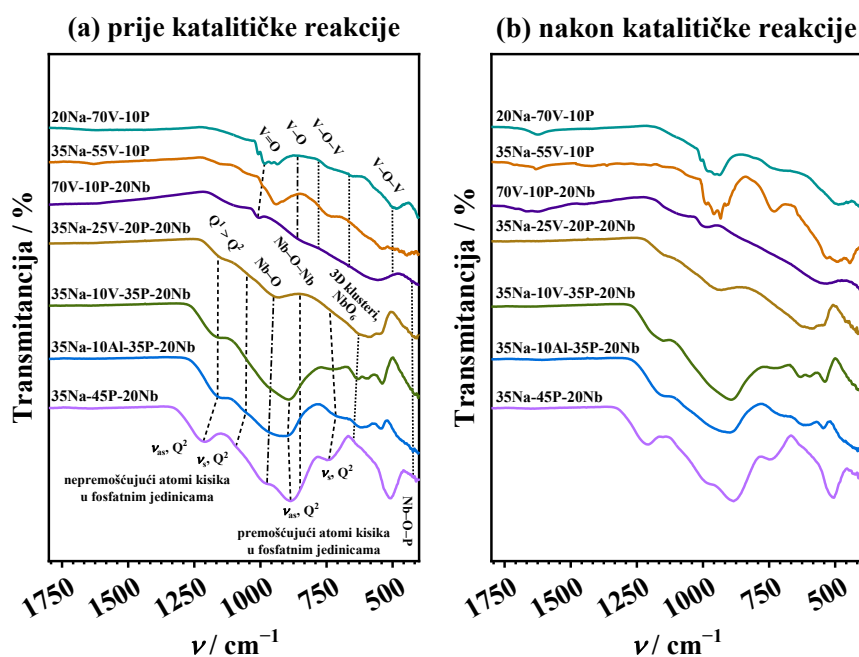


Slika D21. Spektri električne provodnosti stakala iz serije **35Na10Al-PNb** skalirani koristeći Sidebottomov postupak.

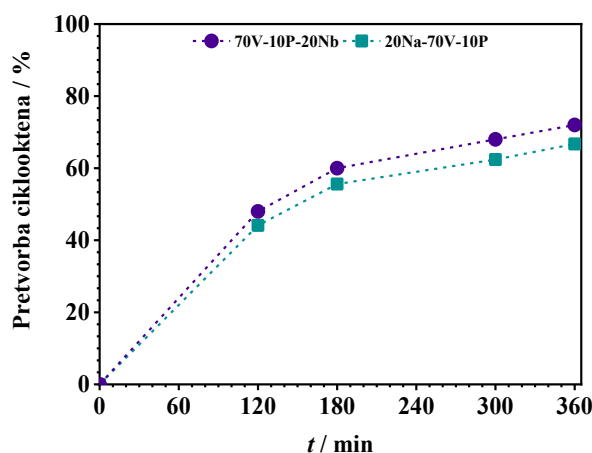
Tablica D2. Pretvorba ciklooktena i selektivnost katalizatora prema epoksidu

Katalizator ^a	$\chi(\text{V}_2\text{O}_5)$ / %	Pretvorba ^b / %	Selektivnost ^c / %
35Na-45P-20Nb	-	31	28
35Na-10V-35P-20Nb	10	31	39
35Na-25V-20P-20Nb	25	25	41
35Na-10Al-35P-20Nb	-	26	37
70V-10P-20Nb	70	90	54
20Na-70V-10P	70	87	77
35Na-55V-10P	55	73	61

^a Reakcijski uvjeti: vrijeme – 6h, temperatura – 80 °C, množinski omjer katalizator : ciklookten : oksidans ≈ 1 : 11 : 22. ^b Ciklookten pretvoren na kraju reakcije. ^c Nastali epoksid u odnosu na pretvoreni ciklookten prilikom maksimalnog iskorištenja.



Slika D22. Usporedba IR spektara katalizatora prije i nakon katalitičke reakcije epoksidacije ciklooktena.



Slika D23. Pretvorba cikloooktena u vremenu u drugom krugu katalitičke reakcije uz staklo **70V-10P-20Nb** i staklo-keramiku **20Na-70V-10P** kao katalizatore.

Tablica D3. Pretvorba ciklooktena i selektivnost katalizatora prema epoksidu u drugom krugu katalitičke reakcije

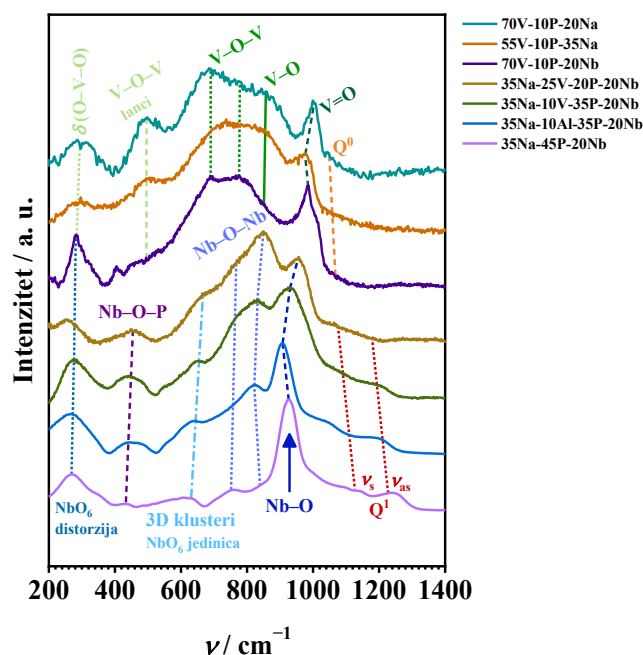
Katalizator ^a	$\chi(\text{V}_2\text{O}_5)$ / %	Pretvorba ^b / %	Selektivnost ^c / %
70V-10P-20Nb	70	72	70
20Na-70V-10P	70	67	70

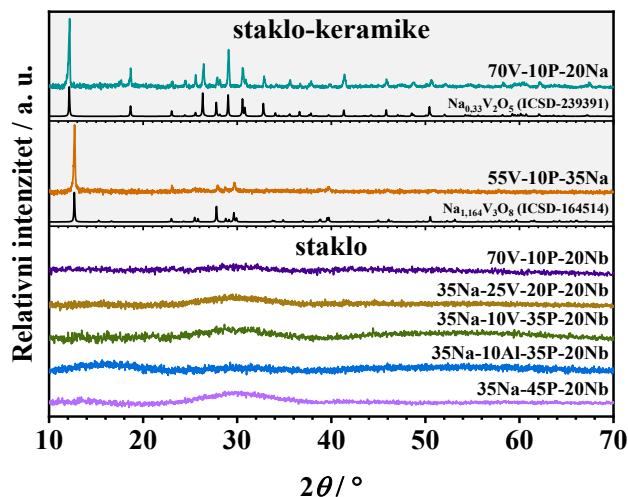
^a Reakcijski uvjeti: vrijeme – 6h, temperatura – 80 °C, množinski omjer katalizator : ciklookten : oksidans $\approx$ 1 : 11 : 22. ^b Ciklookten pretvoren na kraju reakcije. ^c Nastali epoksid u odnosu na pretvoreni ciklookten prilikom maksimalnog iskorištenja.

Tablica D4. Utjecaj vrste otapala na pretvorbu ciklooktena i selektivnost prema epoksidu

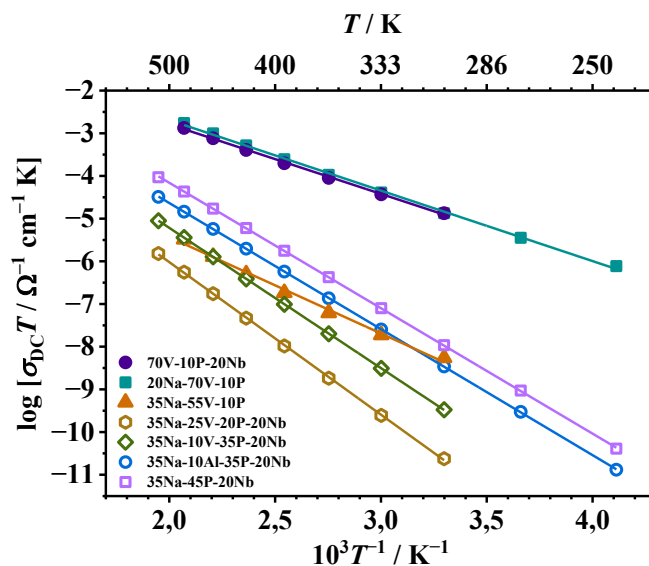
Oksidans	Katalizator	$\chi(\text{V}_2\text{O}_5)$ / %	Pretvorba ^b / %	Selektivnost ^c / %
TBHP u dekanu	70V-10P-20Nb ^a	70	80	67
	20Na-70V-10P ^a	70	85	76
	35Na-55V-10P ^a	55	62	60
TBHP u vodi	70V-10P-20Nb ^a	70	71	58
	20Na-70V-10P ^a	70	92	77
	35Na-55V-10P ^a	55	73	58

^a Reakcijski uvjeti: vrijeme – 6h, temperatura – 80 °C, množinski omjer katalizator : ciklookten : oksidans $\approx$ 1 : 22 : 44. ^b Ciklookten pretvoren na kraju reakcije. ^c Nastali epoksid u odnosu na pretvoreni ciklookten prilikom maksimalnog iskorištenja.

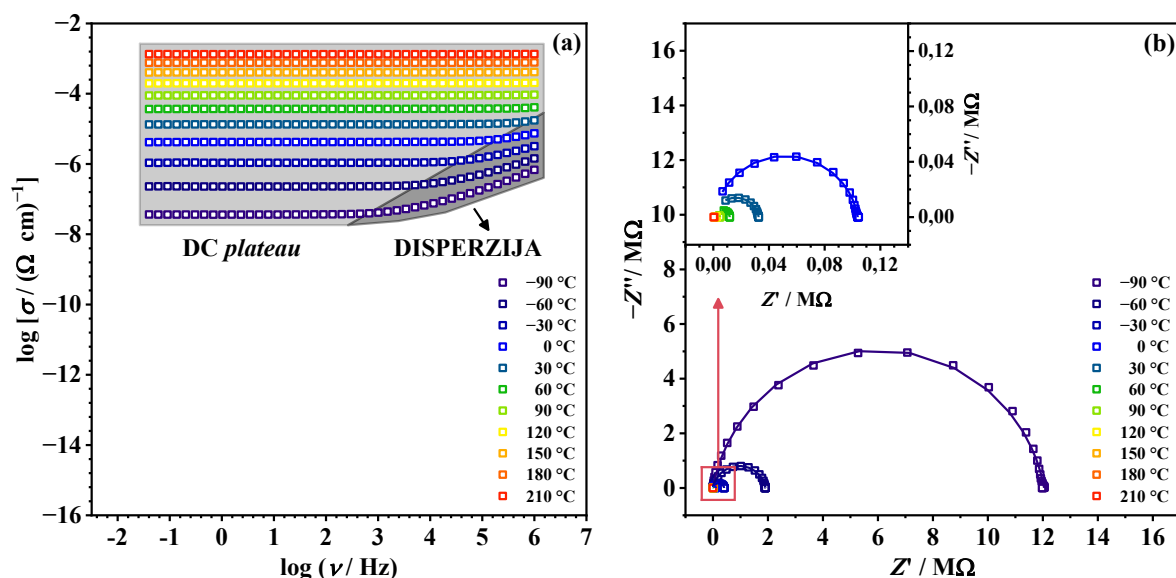
**Slika D24.** Ramanovi spektri uzoraka iz serije K.



Slika D25. Difraktogrami uzoraka iz serije **K** i usporedba difraktograma staklo-keramika **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** s difraktogramima izračunatim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnim kristalima $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ i $\text{Na}_{1,164}\text{V}_3\text{O}_8$.



Slika D26. Ovisnost umnoška istosmjerne električne provodnosti i temperature, $\sigma_{\text{DC}}T$, o recipročnoj temperaturi, $10^3 T^{-1}$, za uzorke iz serije **K**. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije na slici označavaju pravce dobivene linearnom regresijom.



Slika D27. (a) Ovisnost realne komponente kompleksne električne provodnosti, σ' , o frekvenciji i temperaturi i (b) impedancijski spektri pri različitim temperaturama za staklo **70V-10P-20Nb**. Točkama su označene eksperimentalne vrijednosti, a linije označavaju krivulje dobivene modeliranjem ekvivalentnim krugom.

Uzorci stakla i staklo-keramika iz serije **Na/Nb-V-10P** pokazuju električna svojstva karakteristična za poluvodičke materijale, pri čemu električna provodnost raste s porastom temperature. Spektri električne provodnosti svih uzoraka iz ove serije pokazuju značajke slične prethodno opisanim za uzorke iz ostalih serija, uključujući frekvencijski-neovisno područje DC provodnosti (*DC plateau*) i područje disperzije (slika D27(a)).

Međutim, budući da ove uzorke karakterizira polaronska vodljivost, učinak elektrodne polarizacije u potpunosti izostaje u spektrima električne provodnosti i kompleksnoj impedancijskoj ravnini. Štoviše, u spektrima električne provodnosti ovih uzoraka *DC plateau* prisutan je u širokom frekvencijskom rasponu, dok se pri višim frekvencijama i nižim temperaturama pojavljuje manji segment koji odgovara disperziji, što je karakteristično za elektronički vodljive materijale.

Treba napomenuti da spektri električne provodnosti i kompleksne impedancijske ravnine dviju staklo-keramika, **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P**, pokazuju slične karakteristike kao staklo **70V-10P-20Nb**. Iako su ovi uzorci strukturno i morfološki različiti od homogenog stakla kao što je uzorak **70V-10P-20Nb**, impedancijski spektri sastoje se od samo jedne polukružnice sa središtem ispod osi Z' , što ukazuje na postojanje jednog dominantnog električnog procesa.

Kao što je prikazano na slici D25, staklo-keramika **20Na-70V-10P** sastoji se od 43 % masenog udjela amorfne i 57 % masenog udjela kristalne faze $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$, dok staklo-keramika

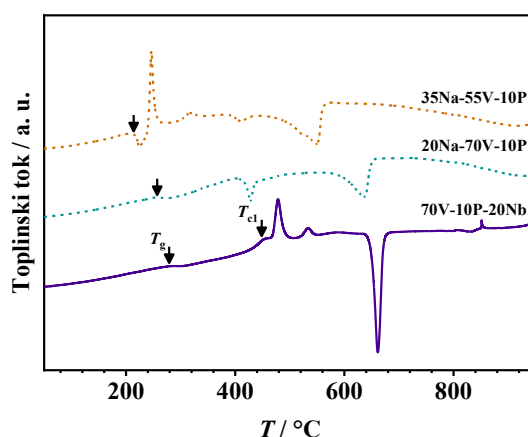
35Na-55V-10P sadrži 86 % masenog udjela amorfne i 14 % masenog udjela kristalne faze $\text{Na}_{1,164}\text{V}_3\text{O}_8$. Prisutnost samo jednog doprinosa u impedancijskim spektrima upućuje na jedan dominantan električni proces, povezan s volumnim učinkom uzorka. U staklo-keramici **20Na-70V-10P** ovaj doprinos potječe od dominantne kristalne faze, dok je staklo-keramici **35Na-55V-10P** volumnim učinak povezan sa zastupljenijom amorfnom fazom.

Budući da se u impedancijskim spektrima ne uočavaju dodatni doprinosi poput učinka granice zrna ili manjinskih faza, može se zaključiti da je dominantan polaronski transport u ovim staklo-keramikama neprekinut i kontinuiran. Iz prikaza kompleksne impedancijske ravnine i spektara električne provodnosti mjerenih pri različitim temperaturama određene su vrijednosti istosmjerne električne provodnosti, σ_{DC} . Impedancijski spektri modelirani su odgovarajućim ekvivalentnim električnim krugom (EEC), a, kao što je prikazano na slici D27(b), eksperimentalni podaci u dobrom su slaganju s teorijskim krivuljama.

Vrijednosti σ_{DC} pri 30 °C za uzorke iz serije **Na/Nb-V-10P** (tablica 23), izračunate su pomoću formule (56). Svi uzorci iz ove serije pokazuju Arrheniusovu temperaturnu ovisnost σ_{DC} (Dodatak, slika D26), a primjenom jednadžbe (9) iz nagiba pravca ovisnosti $\log(\sigma_{\text{DC}}T)$ o $10^3/T$ određena je aktivacijska energija za DC provodnost, E_{DC} (tablica 23).

Tablica D5. Vrijednosti omjera O/P, gustoće, ρ , molarnog volumena, V_M , staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{c1} , za uzorke iz serije **Na/Nb-V-10P**

Uzorak	O/P	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$V_M / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$
70V-10P-20Nb	25,00	3,18	61,22	279	453
20Na-70V-10P	21,00	3,02	-	257	-
35Na-55V-10P	18,10	2,97	-	214	246



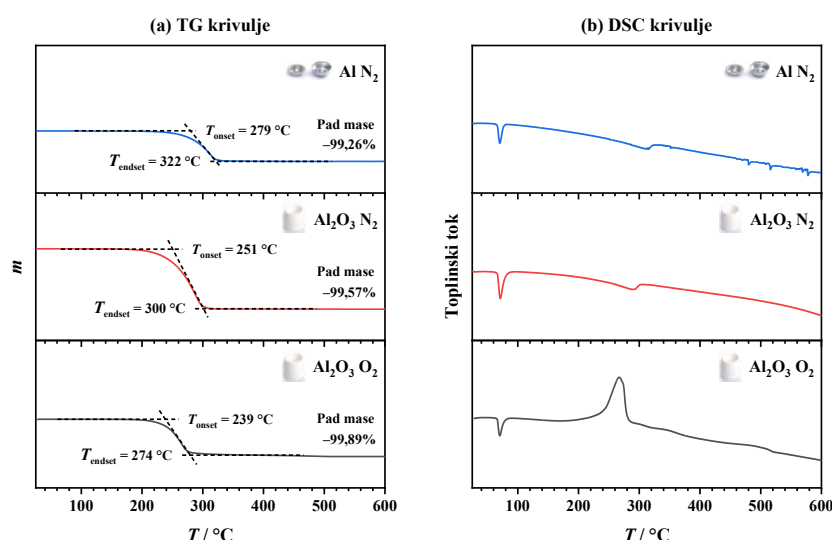
Slika D28. (a) DSC krivulje uzoraka iz serije **Na/Nb-V-10P** i (b) vrijednosti staklišta, T_g .

Rezultati termičke karakterizacije uzoraka iz serije **Na/Nb-V-10P** prikazani su na slici D28. DSC krivulja stakla **70V-10P-20Nb** pokazuje endotermni signal koji odgovara staklastom prijelazu, te tri egzotermna signala povezana s procesom kristalizacije i jedan oštri endotermni signal pripisan procesu taljenja. Analizom DSC krivulje određene su vrijednosti staklišta, T_g , i temperature maksimuma prvog kristalizacijskog signala, T_{c1} , te su navedene u tablici D5.

Treba istaknuti da DSC krivulje staklo-keramika **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** također pokazuju staklasti prijelaz, no vrijednosti T_g ovih uzoraka znatno su niže u usporedbi sa staklom **70V-10P-20Nb** (slika D28(b) i tablica D5). Budući da staklo-keramike **20Na-70V-10P** i **35Na-55V-10P** sadrže značajne količine kristalnih faza $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ i $\text{Na}_{1,164}\text{V}_3\text{O}_8$, niže vrijednosti T_g odgovaraju preostaloj amorfnoj staklenoj matrici osiromašenoj natrijem i vanadijem.

Tablica D6. Utjecaj materijala posudice (Al, Al₂O₃) i vrste plina (N₂, O₂) na rezultate TG i DSC analize termičkog raspada stearinske kiseline

materijal posudice	vrsta plina	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$
Pt		277	322
Al	N ₂	279	322
Al ₂ O ₃		251	300
Al ₂ O ₃	O ₂	239	274

**Slika D29.** Utjecaj materijala posudice (Al, Al₂O₃) i vrste plina (N₂, O₂) na rezultate (a) TG i (b) DSC analize termičkog raspada stearinske kiseline.

U TG i DSC krivuljama raspada stearinske kiseline može se uočiti da je raspad stearinske kiseline u odabranom temperaturnom području od 25–600 °C potpun te neovisan o materijalu posudice, kao i vrsti plina (slika 73(a) i Dodatak, slika D29). No, materijal posudice uvelike utječe na temperaturu početka, T_{onset} , i završetka, T_{endset} , termičkog raspada stearinske kiseline (slika 73(a) i Dodatak, tablica D6 i slika D29), što se može pripisati sljedećim čimbenicima.

Naime, platinski lončići osiguravaju dobar prijenos topline i visoku osjetljivost što u ispitivanju termičkog raspada stearinske kiseline rezultira temperaturom od 277 °C pri kojoj je detektiran početak raspada te temperaturom završetka raspada pri 322 °C (slika 73(a) i Dodatak, tablica D6). Osim toga, platinski lončići pogodni su za uporabu u širokom temperaturnom području te njihova maksimalna radna temperatura iznosi 1600 °C. No, prilikom odabira lončića, u obzir treba uzeti i cijenu, te treba istaknuti da su unatoč najboljim karakteristikama, platinski lončići ujedno i najskuplji zbog visoke cijene platine.

S druge strane, aluminijski lončići su jeftiniji, te posjeduju srednje dobar prijenos topline i osjetljivost, zbog čega su najčešći odabir za termičku analizu organskih tvari. Dobar prijenos topline i dobra osjetljivost očituju se u rezultatima TG analize, koji ukazuju na to da je početak

raspada stearinske kiseline u aluminijskom lončiću detektiran pri malo višoj temperaturi u odnosu na temperaturu početka raspada u platinskom lončiću, dok su temperature završetka raspada jednake u oba lončića (Dodatak, tablica D6 i slika D29). No, maksimalna radna temperatura aluminijskih lončića je 600 °C, što sužava mogućnost njihove uporabe.

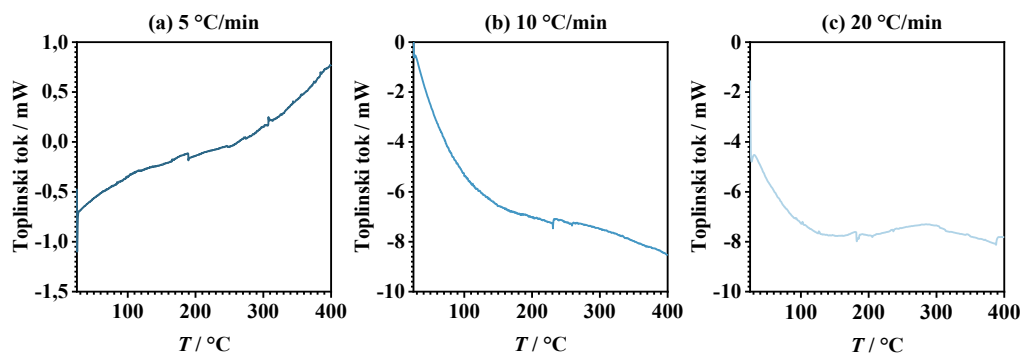
Za provedbu visokotemperaturnih eksperimenata, pogodan odabir predstavljaju alumina lončići, čija maksimalna radna temperatura iznosi 1650 °C. No oni posjeduju najlošije karakteristike s relativno slabim prijenosom topline i relativno slabom osjetljivošću, što se očituje u velikom odstupanju parametara termičkog raspada stearinske kiseline dobivenih u alumina lončiću (Dodatak, tablica D6 i slika D29) u odnosu na parametre dobivene eksperimentima provedenima u platinskom i aluminijskom lončiću.

Na temelju ovih rezultata, za provedbu daljnjih eksperimenata termičke analize raspada stearinske kiseline uz dodatak KAT, odabrani su platinski lončići, koji posjeduju najbolje karakteristike što osigurava pouzdanost i reproducibilnost rezultata.

Što se odabira vrste plina tiče, za termičku analizu raspada viših MK uz dodatak KAT odabran je N₂ koji osigurava inertnu atmosferu te ne reagira s analiziranom tvari. Naime, u reaktivnoj atmosferi kakvu pruža O₂, postoji mogućnost paralelnih oksidacija, te je N₂ odabran kako bi se takve neželjene reakcije izbjegle. Kao što se može uočiti u DSC krivuljama na slici 73(b) i slici D29(b) u Dodatku, u eksperimentima provedenima u struji N₂, javljaju se dva endotermna procesa, taljenje stearinske kiseline s početkom pri ~66 °C te završetkom pri ~82 °C i termički raspad u temperaturnim rasponima koji odgovaraju onima određenima iz TG krivulja (slika 73(a) i Dodatak, slika D29(a)).

Za razliku od eksperimenata provedenih u atmosferi N₂, mjerenje provedeno u struji O₂ rezultira jednim endotermnim procesom, taljenjem stearinske kiseline, i jednim egzotermnim procesom koji je moguće pripisati oksidativnom raspadu stearinske kiseline (Dodatak, slika D29). Kao što je prethodno spomenuto, O₂ je reaktivan plin te u kontaktu s organskim tvarima, kao što je stearinska kiselina, uzrokuje egzotermnu reakciju izgaranja pri čemu kao konačni produkti nastaju ugljikov dioksid, CO₂, i voda, H₂O.

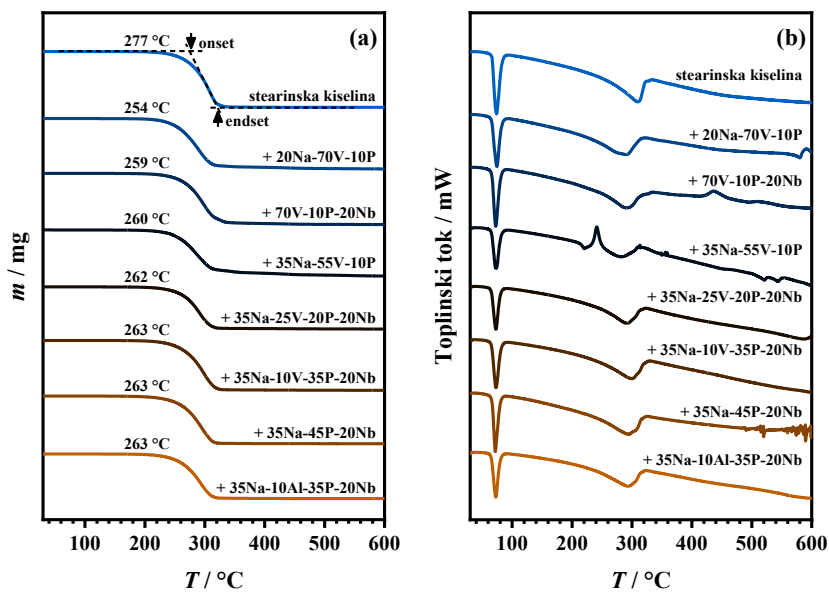
Osim toga, eksperimenti provedeni u struji kisika predstavljaju sigurnosni rizik zbog mogućnosti eksplozije. Stoga se pirolitičke reakcije najčešće provode upravo u inertnoj atmosferi kakva je osigurana odabirom N₂. Štoviše, u slučaju raspada MK, takva atmosfera omogućava povoljne uvjete za selektivnu deoksigenaciju u dugolančaste alkane koji nalaze svoju primjenu kao biodizel goriva.



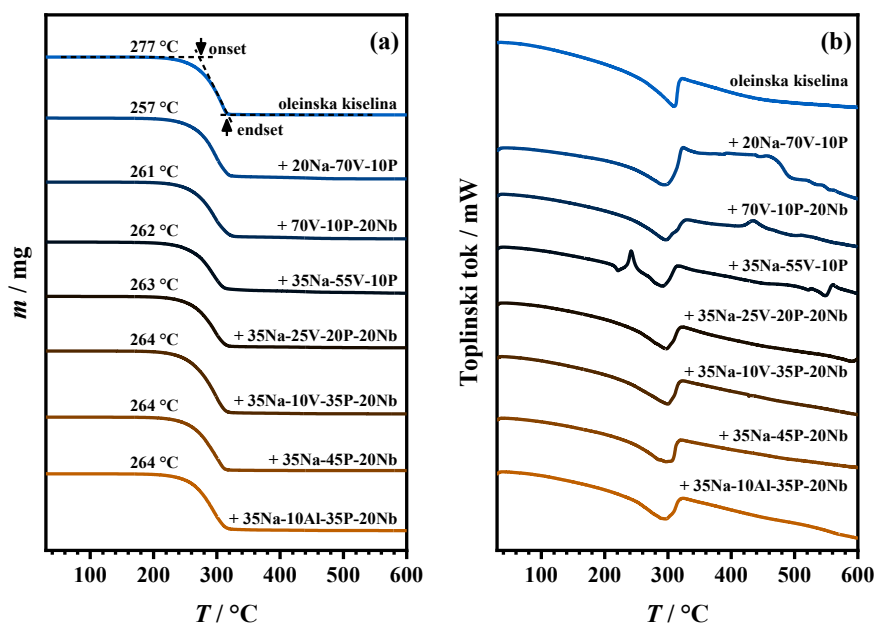
Slika D30. DSC krivulje V_2O_5 u protoku N_2 pri brzinama od (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min i (c) 20 °C/min.

Tablica D7. Utjecaj dodatka katalizatora na parametre termičkog raspada viših masnih kiselina

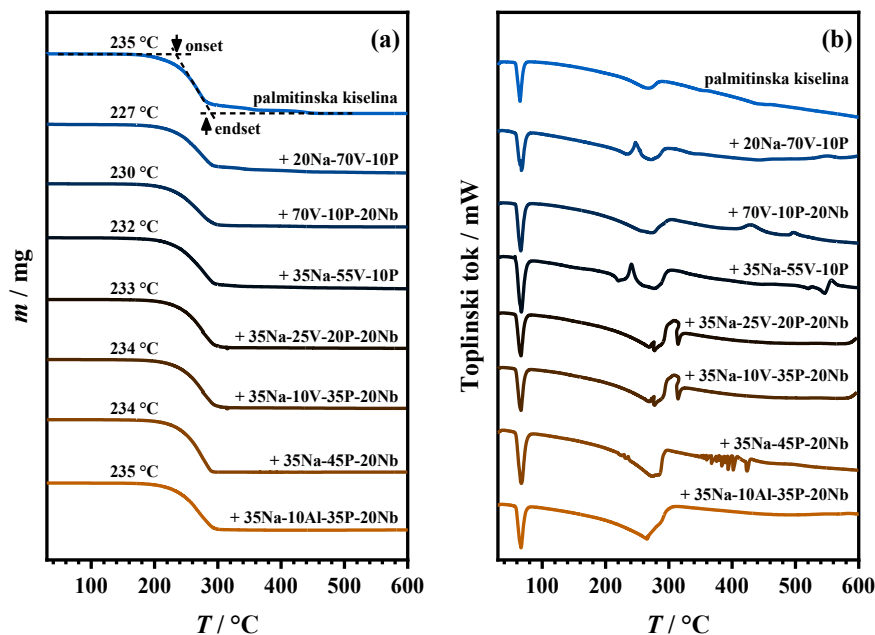
Uzorak	$T_{onset} / ^\circ C$	$T_{endset} / ^\circ C$	$T_{endset} - T_{onset} / ^\circ C$	$T_{onset} (MK) - T_{onset} (MK + KAT) / ^\circ C$
supstrat = stearinska kiselina				
stearinska kiselina	277	322	45	-
35Na-45P-20Nb	263	313	50	14
35Na-10V-35P-20Nb	263	313	51	14
35Na-25V-20P-20Nb	262	313	51	15
35Na-10Al-35P-20Nb	263	312	49	14
70V-10P-20Nb	259	315	56	18
20Na-70V-10P	254	313	59	23
35Na-55V-10P	260	314	54	17
supstrat = oleinska kiselina				
oleinska kiselina	275	316	41	-
35Na-45P-20Nb	264	312	48	11
35Na-10V-35P-20Nb	264	312	49	11
35Na-25V-20P-20Nb	263	312	49	12
35Na-10Al-35P-20Nb	264	312	48	11
70V-10P-20Nb	261	314	53	14
20Na-70V-10P	257	315	58	18
35Na-55V-10P	262	313	51	13
supstrat = palmitinska kiselina				
palmitinska kiselina	235	282	47	-
35Na-45P-20Nb	234	290	56	1
35Na-10V-35P-20Nb	234	290	56	1
35Na-25V-20P-20Nb	233	295	62	2
35Na-10Al-35P-20Nb	235	291	56	0
70V-10P-20Nb	230	294	64	5
20Na-70V-10P	227	291	64	8
35Na-55V-10P	232	295	63	3



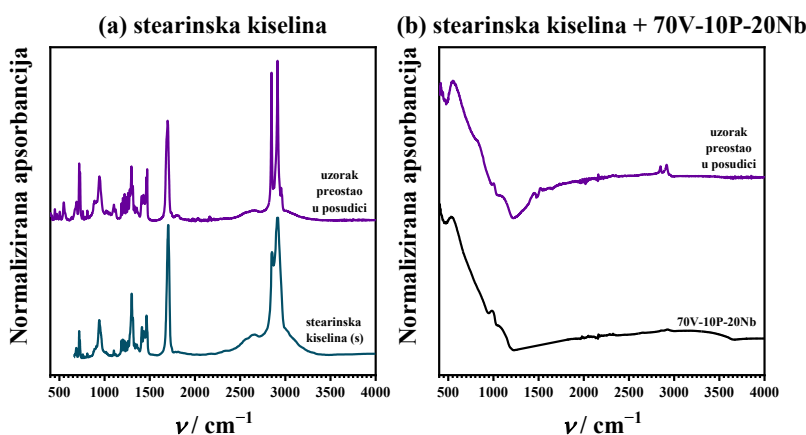
Slika D31. Utjecaj dodatka katalizatora na rezultate (a) TG i (b) DSC analize termičkog raspada stearinske kiseline.



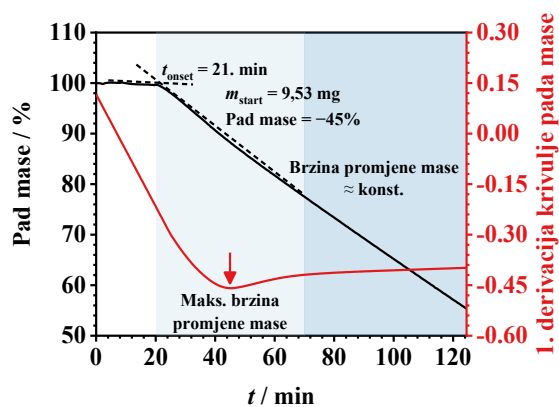
Slika D32. Utjecaj dodatka katalizatora na rezultate (a) TG i (b) DSC analize termičkog raspada oleinske kiseline.



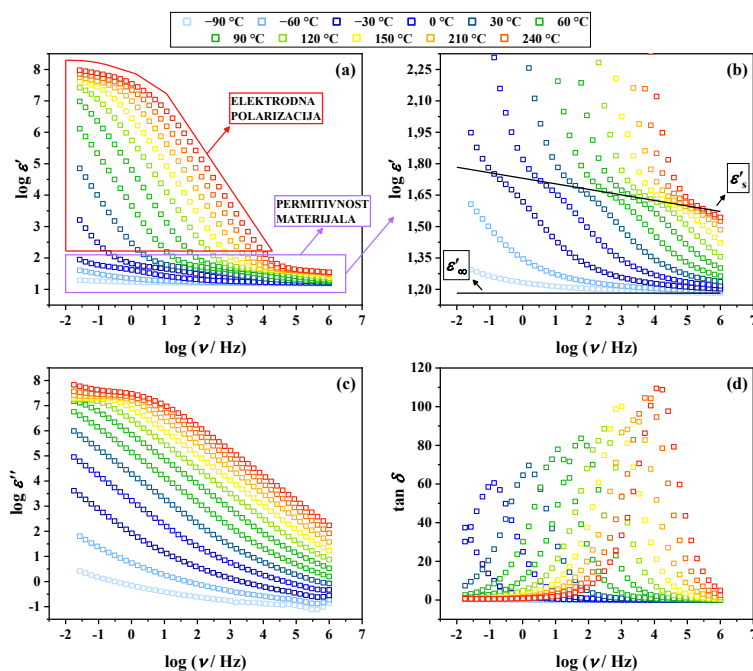
Slika D33. Utjecaj dodatka katalizatora na rezultate (a) TG i (b) DSC analize termičkog raspada palmitinske kiseline.



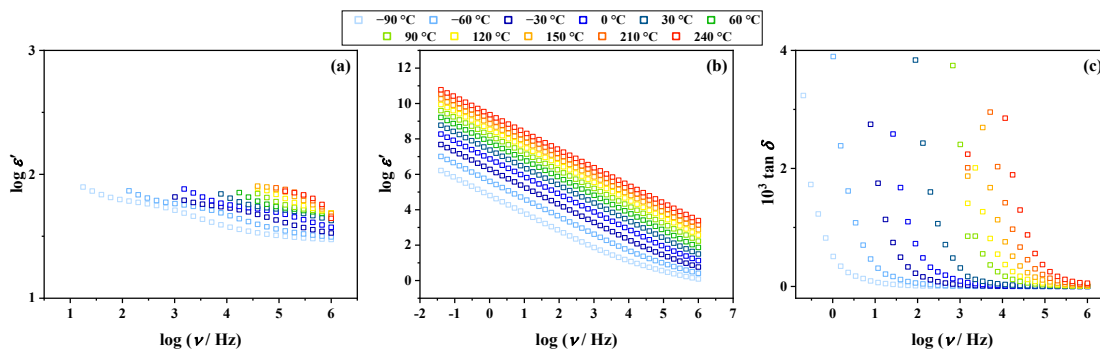
Slika D34. Usporedba IR spektara uzoraka preostalih u posudici nakon eksperimenata provedenih spregnutim TGA-IR sustavom za (a) čistu stearinsku kiselinu i (b) stearinsku kiselinu pomiješanu s uzorkom 70V-10P-20Nb s IR-ATR spektrima stearinske kiseline (s) i uzorka 70V-10P-20Nb.



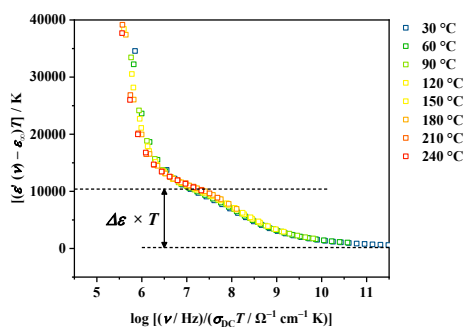
Slika D35. TG krivulja raspada stearinske kiseline i njena prva derivacija.



Slika D36. Ovisnost (a) realne komponente kompleksne dielektrične permitivnosti, ϵ' , (b) uvećani prikaz ϵ' , (c) imaginarne komponente kompleksne dielektrične permitivnosti, ϵ'' , i (d) dielektričnog gubitka, $\tan \delta$, o frekvenciji i temperaturi za staklo 35Na-45P-20Nb.



Slika D37. Ovisnost (a) realne, ϵ' , i (b) imaginarne, ϵ'' , komponente kompleksne dielektrične permitivnosti i (c) faktora dielektričnih gubitaka, $\tan \delta$, o frekvenciji i temperaturi za staklo 70V-10P-20Nb.



Slika D38. Spektri dielektrične permitivnosti stakla 35Na-45P-20Nb skalirani koristeći Summerfieldov postupak.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobne informacije

Ime i prezime: Sara Marijan

Datum i mjesto rođenja: 14. travnja 1996., Zagreb

Obrazovanje

- 2021.–2025. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Poslijediplomski sveučilišni studij Kemije, smjer: Anorganska i strukturna kemija
- 2018.–2021. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Diplomski sveučilišni studij Kemije, smjer: istraživački, smjer Anorganska kemija i biokemija
- 2014.–2018. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Prijediplomski sveučilišni studij Kemije
- 2010.–2014. Srednja škola Hrvatski kralj Zvonimir, Krk

Istraživačko iskustvo

- 2021.–
trenutno Asistentica, Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za funkcionalne materijale, Doktorandica Hrvatske zaklade za znanost
- 2020.–2021. Studentski posao, Teva Pharmaceuticals, Teva API R&D, Fizikalna karakterizacija
- 2016.–2021. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Volonterski rad u znanstveno-istraživačkoj grupi izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića

Boravci u inozemstvu

- 18.–22. kolovoza 2025. Studijski boravak u Solid State Ionics Division, Faculty of Physics, Warsaw University of Technology (Poljska)
- 1.–28. lipnja 2025. Studijski boravak u Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg (Savezna Republika Njemačka)
- 1.–30. listopada 2024. Studijski boravak u Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE) du Recherche du CNRS et de l'Université de Lille (Francuska Republika)
10. listopada 2022.–
8. studenog 2022. Studijski boravak u Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice (Češka Republika)

Nagrade i stipendije

2025. Financijska potpora Polish National Agency for Academic Exchange (NAWA) na temelju natječaja PROM – Short-term academic exchange (2024 call), za kratkoročni studijski posjet Poljskoj, Warsaw University of Technology (5 dana).
2025. Financijska potpora Sveučilišta u Zagrebu na temelju Natječaja za stipendiju u svrhu kratkog istraživačkog boravka na Sveučilištu u Regensburgu raspisanog u okviru zajedničkog projekta financiranog sredstvima DAAD, Njemačke službe za akademsku razmjenu.
2025. Najbolji *fire talk* na međunarodnoj znanstvenoj školi *Third São Carlos School on Glasses and Glass-ceramics: Dive deep into the World of Glasses*, São Carlos, Brazil.
2024. Najbolji PhD poster na *Industry Workshop IPCEI on Microelectronics and Communication Technologies “Unlocking future opportunities through inovations in microelectronics”*, Zagreb, Hrvatska
2024. Financijska potpora Instituta Ruđer Bošković na temelju Natječaja za jačanje potencijala mladih znanstvenika – Mobilnost istraživača (MZ2-24), za kratkoročni studijski posjet Francuskoj Republici, Sveučilište u Lilleu (30 dana).

2024. Nagrada Zonta kluba Zagreb
2023. Financijska potpora European Cooperation in Science and Technology (COST) na temelju prijave na ITC Conference Grant u sklopu COST Akcije CA20126 *Network for research, innovation and product development on porous semiconductors and oxides* (NETPORE) za sudjelovanje na međunarodnoj konferenciji 15th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-15).
2022. Financijska potpora Instituta Ruđer Bošković na temelju Poziva za podnošenje prijave za financiranje kratkoročnih studijskih boravaka mladih istraživača u inozemnim laboratorijima za kratkoročni studijski posjet Češkoj Republici, Sveučilište u Pardubicama (30 dana).
2022. Financijska potpora Sveučilišta u Zagrebu na temelju Natječaja za akademsku mobilnost u 2022. godini za sudjelovanje na međunarodnoj konferenciji 16th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS16) u Canterburyju, Ujedinjeno Kraljevstvo.
2022. Financijska potpora Hrvatskog mikroskopijskog društva na temelju Natječaja za dodjelu potpora za sudjelovanje na 4. hrvatskom mikroskopijskom kongresu s međunarodnim sudjelovanjem.
2022. Financijska potpora Zaklade Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti (HAZU) za provedbu projekta *Fosfatna staklo-(keramika)– baterije budućnosti u čvrstom stanju*.

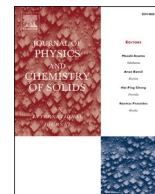
Publikacije

1. S. Marijan, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, L. Pavić*, J. Pisk*, *Innovative approach to the catalytic effects of oxide glasses and glass-ceramics on the thermal decomposition of fatty acids*, J. Non-Cryst. Solids, 651 (2025) 123386, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2025.123386
2. N. Popov, S. Marijan, L. Pavić, S. Miljanić, K. Zadro, Lj. Kratočil Krehula, Z. Homonnay, E. Kuzmann, S. Kubuki, A. Ibrahim, S. Krehula, *Influence of Al^{3+} ions on the direct hydrothermal formation and properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanorods*, J. Alloys Compd., 1018 (2025) 179223, doi: 10.1016/j.jallcom.2025.179223.
3. S. Marijan, T. Klaser, M. Mirosavljević, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić*, *Exploring the Effect of V₂O₅ and Nb₂O₅ Content on the Structural, Thermal, and Electrical Characteristics of Sodium Phosphate Glasses and Glass–Ceramics*, Int. J. Mol. Sci. 25 (2024) 3005, doi: 10.3390/ijms25053005.
4. S. Marijan, M. Razum, K. Sklepić Kerhač, P. Mošner, L. Koudelka, J. Pisk, A. Moguš-Milanković, Ž. Skoko*, L. Pavić*, *Crystallization Behavior of Na₂O–GeO₂–P₂O₅ Glass System: (Micro)Structural, Electrical, and Dielectric Study*, Materials, 17 (2024) 306, doi: 10.3390/ma17020306.
5. J. Pisk*, S. Marijan, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, D. Agustin, Ž. Skoko, L. Pavić*, *Peculiar catalytic properties of oxide glass-(ceramics) in epoxidation reactions*, J. Non-Cryst. Solids, 626 (2024) 122780, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122780.
6. S. Marijan, L. Pavić, *Solid-state impedance spectroscopy studies of dielectric properties and relaxation processes in Na₂O–V₂O₅–Nb₂O₅–P₂O₅ glass system*, Int. J. Miner. Metall. Mater., 31 (2024) 186–196, doi: 10.1007/s12613-023-2744-0.
7. S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk*, L. Pavić*, *Tailoring Structure for Improved Sodium Mobility and Electrical Properties in V₂O₅–Nb₂O₅–P₂O₅ Glass(Es)-(Ceramics)*, J. Phys. Chem. Solids, 181 (2023) 111461, doi: 10.1016/j.jpcs.2023.111461.
8. M. Razum, S. Marijan, J. C. Filho, A. A. Andrade, A. C. Almeida Silva, N. O. Dantas, J. Pisk, A. Šantić, L. Pavić*, *Mixed-Alkali Effect and Correlation to Glass Structure in Ionically Conductive P₂O₅–Al₂O₃–Na₂O–K₂O Glass System*, Coatings, 13 (2023) 185, doi: 10.3390/coatings13010185.
9. A. Žužić*, L. Pavić, A. Bafti, S. Marijan, J. Macan, A. Gajović, *The role of the A-site cation and crystal structure on the electrical conductivity of strontium-doped calcium and barium manganites*, J. Alloys Compd., 953 (2023) 167949, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167949.
10. T. V. N. Keerti Kut, S. Marijan, J. Pisk, A. Venkata Sekhar, A. Siva Sesha Reddy, N. Venkatramaiah, G. Naga Raju, L. Pavić*, V. Veeraiah*, *Impact of silver ions on dielectric properties and conductivity of lithium silicate glass system mixed with red lead*, J. Non-Cryst. Solids, 558 (2022) 1211641, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.1211641.

Sudjelovanja na znanstvenim školama i konferencijama

1. S. Marijan, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, J. Pisk, L. Pavić, usmeno izlaganje *Exploring electrical transport phenomena in sodium niobate-phosphate glasses and glass-ceramics*, The XIXth Conference of the European Ceramic Society (ECerS XIX), 31. kolovoza–4. rujna 2025., Dresden, Njemačka
2. S. Marijan, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, D. Agustin, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, *flash talk Na₂O-(V₂O₅/Al₂O₃)-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses and glass-ceramics: electrical transport and catalytic activity*, Hands-on Workshop Spring 2025: DNP-enhanced solid-state NMR and Paramagnetic NMR, 19.–23. svibnja 2025., Lyon, Francuska
3. S. Marijan, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, L. Pavić, J. Pisk, izlaganje znanstvenog postera *Exploring the Catalytic Potential of Oxide Glasses (Ceramics) in the Thermal Decomposition of Fatty Acids*, The 3rd International Electronic Conference on Catalysis Sciences (ECCS2025), 23.–25. travnja 2025., On-line
4. S. Marijan, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, D. Agustin, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, *fire talk i izlaganje znanstvenog postera Na₂O-(V₂O₅/Al₂O₃)-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses and glass-ceramics: electrical transport and catalytic activity*, Third São Carlos School on Glasses and Glass-ceramics: Dive deep into the World of Glasses, 10.–15. ožujka 2025., São Carlos, Brazil
5. S. Marijan, M. Mirosavljević, T. Klaser, Ž. Skoko, L. Koudelka, P. Mošner, J. Pisk, L. Pavić, *pitch talk i izlaganje znanstvenog postera Enhancement of Electrical Conductivity in Sodium Phosphate-based Glasses through Modifications with Nb₂O₅ and Al₂O₃*, Industry Workshop IPCEI on Microelectronics and Communication Technologies “Unlocking future opportunities through inovations in microelectronics”, 11.–12. prosinca 2024., Zagreb, Hrvatska
6. S. Marijan, M. Mirosavljević, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, izlaganje znanstvenog postera *Dielectric and Catalytic Behavior of V₂O₅-Rich Glass-Ceramics Synthesized by Controlled Heat-Treatment-Induced Crystallization*, The 5th International Electronic Conference on Applied Sciences (ASEC2024), 4.–6. prosinca 2024., On-line
7. S. Marijan, T. Klaser, Ž. Skoko, L. Koudelka, P. Mošner, J. Pisk, L. Pavić, usmeno izlaganje *Structure-property relationship in sodium phosphate-based glasses with TMOs/IOs: Insights from advanced spectroscopic techniques*, 2nd International Conference On Spectroscopy In Materials Science (ICOSIMS-2024), 5.–7. lipnja 2024., On-line
8. S. Marijan, T. Klaser, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, usmeno izlaganje *Exploring the impacts of Al₂O₃/ZnO addition on the mixed-glass former effect in Na₂O-P₂O₅-Nb₂O₅ glass system*, 8th Faculty of Science PhD Student Symposium (8th PhDSS), 26.–27. travnja 2024., Zagreb, Hrvatska
9. S. Marijan, M. Mirosavljević, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, izlaganje znanstvenog postera *Enhancing electrical conductivity and catalytic activity through controlled crystallization of V₂O₅-Nb₂O₅-P₂O₅ glass*, The 4th International Electronic Conference on Applied Sciences (ASEC2023), 27. listopada–10. studenog 2023., On-line
10. S. Marijan, M. Mirosavljević, T. Klaser, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, izlaganje znanstvenog postera *The Mixed Glass Former Effect: A Pathway to Enhanced Conductivity in Na₂O-ZnO-P₂O₅-Nb₂O₅ glass-(ceramics)*, Solid-state Science & Research Meeting 2023 (SCIRES2023), 28.–30. lipnja 2023., Zagreb, Hrvatska
11. S. Marijan, M. Mirosavljević, T. Klaser, Ž. Skoko, L. Koudelka, P. Mošner, J. Pisk, L. Pavić, izlaganje znanstvenog postera *Enhancement of electrical conductivity in sodium phosphate-based glasses through modifications with Nb₂O₅ and Al₂O₃*, 15th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-15), 18.–22. travnja 2023., Dubrovnik, Hrvatska
12. S. Marijan, T. Klaser, Ž. Skoko, L. Koudelka, P. Mošner, J. Pisk, L. Pavić, izlaganje znanstvenog postera *Electrifying Advancements: Investigating the Enhanced Electrical Properties of Na-(Al)-P-Nb Glasses*, 2023 #RSCPoster Twitter Conference, 22. listopada 2023., On-line (Twitter), UK
13. S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, usmeno izlaganje *Insights on the relationship between structural and electrical properties in sodium vanadium niobium phosphate glasses*, 16th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS16), 10.–15. srpnja 2022., Canterbury, Ujedinjeno Kraljevstvo

14. S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, M. Marciuš, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, usmeno izlaganje *Structural and electrical studies of sodium vanadium niobium phosphate glasses and glass-ceramics*, 4th Croatian Microscopy Congress (CMC 2022), 18.–20. svibnja 2022., Poreč, Hrvatska
15. S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, *fire talk* i izlaganje znanstvenog postera *Structural and electrical study of sodium phosphate glass-(ceramic) containing niobium(V) and vanadium(V) oxides*, 6th Faculty of Science PhD Student Symposium (6th PhDSS), 23.–24. travnja 2022., Zagreb, Hrvatska
16. S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, usmeno izlaganje *Electrical and structural properties of Na₂O-V₂O₅-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses*, XIV. susret mladih kemijskih inženjera (SMLKI14), 24.–25. veljače 2022., Zagreb, Hrvatska
17. S. Marijan, K. Lisac, D. Cinčić, izlaganje znanstvenog postera *Cocrystals of nickel(II) coordination compounds with perhalogenated halogen bond donors*, Solid-state Science & Research Meeting 2021 (SCIRES2021), 10.–11. lipnja 2021., Zagreb, Hrvatska
18. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, usmeno izlaganje *Halogen bonded cocrystals of N-bromophthalimide with 2-chloro and 2-bromopyridine*, 26th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (CSCM26), 13.–17. lipnja 2018., Poreč, Hrvatska
19. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, izlaganje znanstvenog postera *Izostrukturni kokristali N-bromftalimida s 2-klor i 2-brompiridinom*, 4. Simpozij studenata kemičara (4. SiSK), 28. listopada 2017., Zagreb, Hrvatska
20. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, izlaganje znanstvenog postera *Isostructural cocrystals of N-bromophthalimide with 2-chloro and 2-bromopyridine*, Solid-state Science & Research Meeting 2017 (SCIRES2017), 28.–30. lipnja 2017., Zagreb, Hrvatska
21. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, usmeno izlaganje *Kokristali N-bromsukcinimida s derivatima piridina*, 3. Simpozij studenata kemičara (3. SiSK), 22. listopada 2016., Zagreb, Hrvatska
22. S. Marijan, V. Nemec, V. Stilinović, D. Cinčić, usmeno izlaganje *Cocrystals of N-bromosuccinimide with 2- and 3-methylpyridine: interplay between halogen and hydrogen bonds*, 24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (CSCM24), 22.–24. rujna 2016., Bol, Hrvatska



Tailoring structure for improved sodium mobility and electrical properties in V_2O_5 – Nb_2O_5 – P_2O_5 Glass(es)-(Ceramics)

Sara Marijan^a, Marta Razum^a, Teodoro Klaser^a, Petr Mošner^b, Ladislav Koudelka^b,
Željko Skoko^c, Jana Pisk^{d,*}, Luka Pavić^{a,*}

^a Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, HR-10000, Zagreb, Croatia

^b Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 53210, Pardubice, Czech Republic

^c Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička c. 32, HR-10000, Zagreb, Croatia

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000, Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate glasses
Glass-ceramics
micro(structure) correlation
Impedance spectroscopy
IR-ATR
Raman
SEM
PXRD

ABSTRACT

This study investigates the influence of structural modifications induced by the introduction of Nb_2O_5 on the thermal, (micro)structural, and electrical properties of quaternary system $35Na_2O$ – $10V_2O_5$ – $(55-x)P_2O_5$ – xNb_2O_5 ($x = 0$ – 40 mol%). Non-monotonic trends in DC conductivity and activation energy are attributed to the facilitating effect of Nb_2O_5 on the transport of Na^+ ions, confirming the mixed glass former effect. The results demonstrate that the electrical conductivity mechanism is purely ionic, with V_2O_5 acting as both, glass modifier and network-former with vanadate units being in predominantly 4-fold coordination and without actively participating in the conduction process. Complementary Raman and IR-ATR spectroscopic studies in combination with solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) reveal a strong correlation between structural and electrical properties indicating that the enhancement in conductivity is driven by the formation of mixed niobate-phosphate glass network. The increase in conductivity is followed by a gradual transition of glass structure from a predominantly phosphate glass network ($x \leq 10$, Region I) into a mixed niobate-phosphate glass network ($10 \leq x \leq 20$, Region II). The conductivity increases by a factor of ~ 4.5 within the series reaching the highest value of $3.29 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ for Nb-20 glass. In the predominantly niobate network ($x \geq 25$, Region III), the 3D clustering of NbO_6 octahedra hinders the transport of Na^+ ions. The scaling features of the conductivity spectra additionally confirm the ionic mechanism of electrical transport and provide insight into the local dynamics of Na^+ ions.

1. Introduction

The growing interest in the research and development of solid-state batteries, which have proven to be safer, more energy dense and environmentally friendly alternatives to the commonly used Li-ion batteries, has prompted the exploration of novel materials suitable for application as solid electrolytes and electrode materials [1,2]. In particular, research has focused on sodium-based materials due to the relatively high price of lithium and higher abundance of sodium [3,4]. This is also reflected in the studies on phosphate-based glassy and glass-ceramic materials, which are receiving increasing attention as potential candidates for solid electrolytes and/or electrode materials due to their advantageous properties such as isotropic ionic conduction, low to non-existent

grain-boundary effect, and great compositional flexibility [5]. Notwithstanding their numerous advantages, further research is needed to elucidate the relationship between composition, structure and electrical properties to improve and optimize the electrochemical performance of phosphate-based glass-(ceramics).

The electrical conductivity can be greatly improved through simple compositional changes, such as the addition of a second glass-forming oxide, resulting in a non-monotonic change in conductivity with a maximum (or minimum) at a given glass composition. This phenomenon is known as the mixed glass former (MGF) effect and is extensively studied in glasses with conventional glass formers (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2) [6–11]. However, less attention has been paid to the glass systems in which a conventional glass former is replaced by conditional glass

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: jana.pisk@chem.pmf.hr (J. Pisk), lpavic@irb.hr (L. Pavić).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111461>

Received 31 March 2023; Accepted 22 May 2023

Available online 3 June 2023

0022-3697/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

formers, namely transition metal oxides (TMOs) such as Fe_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 and Nb_2O_5 . In addition to the improvement of ionic conductivity through induced structural changes that increase the mobility of alkali ions, TMOs can also contribute to the overall electrical conductivity with an additional electronic component, i.e., a small polaron hopping mechanism when TM is present in two oxidation states [12,13]. Such mixed conductive systems are proven to be particularly effective as cathode materials with each type of contribution playing an important role in the intercalation/deintercalation of alkali ions [14].

Studies on mixed conductive Ag/Li/Na-W/Mo-Zn-P glass systems revealed that gradual replacement of alkali/silver oxide with TMO can easily alter the mechanism of electrical conductivity from predominantly ionic to predominantly electronic, allowing fine-tuning and optimization of their electrical performance [15–17]. On the other hand, some studies unveiled that TMOs introduced at the expense of P_2O_5 in glass systems with a constant amount of alkali do not necessarily contribute to electronic conductivity [18,19]. Instead, the observed enhancement of conductivity is attributed to the favourable structural modifications which increase the mobility of alkali ions, thus mimicking behaviour observed in conventional MGF systems such as the Na-B-P glass system described by Christensen et al. [8] According to the authors, the positive MGF effect occurs due to the greater polarising power of P^{5+} compared to B^{3+} , as it pulls the negative charge away from the borate groups through P-O-B bonding, ultimately leading to weaker binding of sodium ions and increasing their mobility.

The same explanation could apply to the non-monotonic improvement in ionic conductivity reported by Chowdari et al. [19] in the conditional glass-forming system Li-Nb-P, where the replacement of P_2O_5 by more basic and polarizable Nb_2O_5 leads to an increase in electrical conductivity up to three orders of magnitude. Besides the advanced electrical properties [20–23], the introduction of Nb_2O_5 into alkali phosphate-based glasses is found to result in an enhancement of several other properties, including thermal stability [24,25], chemical durability [26] and nonlinear optical properties [27,28]. This is due to the incorporation of octahedral NbO_6 units, which increase the cross-linking of the phosphate glass network by forming mixed P-O-Nb bonds. Although the facilitating effect of mixed niobate-phosphate (Nb-P) network on the mobility of alkali ions is reported, the study of the electrical properties of sodium-containing Nb-P-based glass systems remains limited, which is consistent with the overall lack of research on conditional glass-forming systems in the current literature.

Our research group has recently published studies that shed light on the nature of electrical transport and the role of structural changes caused by the introduction of two TMOs, namely MoO_3 and WO_3 , in binary [29] and ternary [18] phosphate glass systems. Reported findings demonstrate that structural features play a dominant role in controlling the electrical conductivity of both binary $(100-x)\text{P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TMO}$ and ternary $40\text{Na}_2\text{O}\text{-(}60-x\text{)P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{TMO}$ systems ($\text{TMO} = \text{MoO}_3, \text{WO}_3$), rather than the fraction of TM ions in a lower oxidation state and the total amount of TMO present, as previously thought. While glasses from the binary system are purely polaronic conductors, glasses from the ternary system exhibit purely ionic conduction. In the latter system, the TMOs act as conditional glass formers and their gradual substitution by P_2O_5 facilitates the mobility of sodium ions, leading to a positive MGF effect. Similar to our previous study on the conventional MGF systems [11], the number of mixed P-O-TM linkages plays a crucial role in attaining maximum conductivity.

This work aims to explore the influence of the stepwise replacement of P_2O_5 by Nb_2O_5 on the properties of the quaternary system $35\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{V}_2\text{O}_5\text{-(}55-x\text{)P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$. To investigate the MGF effect, the Na_2O content is kept constantly high (35 mol%), while the V_2O_5 content is kept constantly low (10 mol%). Owing to its low quantity, V_2O_5 shows dual role and enters the glass structure as both, glass modifier and network-former, in the form of VO_4 units predominantly, and does not contribute to the conduction process actively. A comprehensive examination of the thermal, (micro)structural, and electrical

properties by techniques such as DTA, PXRD, SEM-EDS, Raman, IR-ATR, EPR, and solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) reveals that the investigated glasses exhibit positive MGF effect and that the conduction mechanism is purely ionic. The highest conductivity achieved by the glass with 20 mol% of Nb_2O_5 is attributed to the optimal connectivity of the mixed predominantly Nb-P glass network dominated by P-O-Nb bonds. The results of this study contribute to the understanding of the structure-property relationship in phosphate-based conditional mixed glass forming systems and demonstrate that simple compositional changes can lead to materials whose properties can be tuned as desired.

2. Experimental

2.1. Glass preparation

Glasses of the quaternary system $35\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{V}_2\text{O}_5\text{-(}55-x\text{)P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0\text{--}40$ mol%) are prepared by the melt quenching method in batches of 3 g using Na_2CO_3 (Acros Organics), V_2O_5 (Acros Organics), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Acros Organics) and Nb_2O_5 (Alfa Aesar) reagent-grade chemicals. The weighed precursors are mixed in the desired stoichiometric ratio and ground in an agate mortar for 15 min. The homogenised reaction mixtures are calcined at 700°C and melted in a platinum crucible under ambient air in the temperature range of $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. After 40 min, the melt is poured into a stainless-steel mould @RT. The obtained glasses are opaque and black. Since the weight loss is less than 1.5%, the glass batch composition is considered to represent the actual glass composition. The samples are labelled according to the amount of Nb_2O_5 in the batch, e.g., Nb-20 glass contains 20 mol% of Nb_2O_5 .

2.2. General properties and thermal behaviour

The glass density, ρ , is determined at RT on the bulk samples by Archimedes' method using 96% ethanol as the immersion liquid. The molar volume, V_M , is calculated as $V_M = M/\rho$, where M is the average molar weight of the glass. The thermal behaviour of prepared samples is investigated by differential thermal analysis (DTA) using Mettler TGA/DSC 3+ thermobalance. Measurements are performed on powder samples (~ 30 mg) placed in Pt crucible in an oxygen atmosphere over the temperature range $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ with a heating rate of $20^\circ\text{C min}^{-1}$. The results are analysed by applying the Mettler STARE 9.01 software and the glass transition temperature, T_g , is determined for all glass samples.

2.3. Structural and microstructural analysis

The powder X-ray diffraction (PXRD) data are collected using Bruker D8 Discover diffractometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) with a LYNXEYE XE-T detector. Measurements are performed in Bragg-Brentano geometry over a 2θ range from 10° to 70° with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($1.5418 \text{ \AA}$). Data analysis is performed using the HighScore X'pert HighScore Plus 3.0 program (Malvern Panalytical, Almelo, The Netherlands). The amorphous character of the glasses is confirmed, while the partially crystallized sample with high Nb_2O_5 content (Nb-40), is analysed qualitatively and quantitatively. The quantitative analysis is performed by the internal standard method, and the fractions of the amorphous and crystalline phases are determined using Rietveld refinement with the addition of crystalline ZnO as an internal standard.

Raman spectra are recorded on bulk samples @RT in the spectral range between 1500 and 60 cm^{-1} using a Thermo Scientific DXR Raman spectrometer with a 532 nm solid-state (Nd: YAG) diode-pumped laser. The complex shape of experimentally obtained spectra is analysed using the least square fitting procedure assuming a Gaussian shape for all bands. The position and intensity of individual component are determined from the deconvoluted Raman spectra. Phosphate units are represented in Q^n notation where n is number of bridging oxygen atoms per PO_4 tetrahedron ($n = 0\text{--}3$). IR-ATR spectra of the powder samples are recorded on a PerkinElmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer equipped

with a diamond universal attenuated total reflectance (UATR) accessory in the spectral range between 4000 and 400 cm^{-1} .

ESR spectra of bulk samples are recorded @RT using a cw-ESR EMXmicro spectrometer (Bruker) operating in X band (~ 9.83 GHz) and equipped with Xenon software. The V^{4+}/V_{tot} ratio is calculated from the obtained data.

The microstructure and elemental analysis of prepared samples are analysed by the Axia™ ChemiSEM™ Scanning Electron Microscope (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system and by field emission scanning electron microscopy FE-SEM JSM 7000 (JEOL, Welwyn Garden City, UK) equipped with the Oxford Instruments EDS/INCA EDS 350 analyzer.

2.4. Impedance spectroscopy measurements

The electrical properties of the prepared samples are investigated by solid-state impedance spectroscopy (SS-IS). For the electrical measurements, annealed samples are prepared in the form of ~ 1 mm thick disks. Gold electrodes, 5.4 mm in diameter, are sputtered on both sides using Sputter Coater SC7620. Electrical properties are obtained by measuring complex impedance using an impedance analyzer (Novocontrol Alpha-AN Dielectric Spectrometer) in a wide range of frequencies (0.01 Hz–1 MHz) and temperatures (-90 to 240 °C). The temperature is controlled with an accuracy of ± 0.2 °C.

The impedance spectra are analysed by modelling electrical equivalent circuit (EEC) using the complex nonlinear least-squares method (ZView software). The impedance spectra of all samples @30 °C exhibit a depressed semicircle related to the bulk process described by the EEC model which consists of a parallel combination of the resistor (R) and a constant phase element (CPE). At higher temperatures, the impedance spectra show the additional low-frequency “spur”, a shape representative of ionically conducting glasses corresponding to the electrode polarization effect. The EEC model for such spectra is comprised of a parallel R-CPE combination connected in series with CPE. The DC conductivity is calculated from the electrode geometry and the electrical resistance obtained from the EEC modelling.

3. Results and discussion

3.1. General properties and thermal behaviour

The glass-forming region (GFR) of the quaternary system $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ is found to be relatively broad, with Nb_2O_5 range up to 35 mol%. Above the GFR, a partially crystallized sample Nb-40 is formed by spontaneous crystallization. The batch compositions of prepared glasses and glass-ceramic are shown in Table 1, along with the selected physical properties.

The dependences of density, ρ , and molar volume, V_M , as a function of Nb_2O_5 content are shown in Fig. 1(a). The density of the studied samples increases linearly with the addition of Nb_2O_5 , while the molar

volume decreases gradually in a steplike manner for glasses with up to 20 mol% Nb_2O_5 , reaching a steady value for glasses with $x \geq 20$, and decreases again for the Nb-40 glass-ceramic, see Table 1, Fig. 1(a). The measured values are similar to the previously reported results on the Na–Nb–P glass system [21,23,25–27] and the changes in ρ and V_M are related to the following: (i) the increasing average molar weight of the glass due to the higher molar mass of Nb_2O_5 , (ii) the formation of strong P–O–Nb and Nb–O–Nb bonds at the expense of weaker P–O–P bonds and (iii) the incorporation of NbO_6 octahedra, which reticulate the glass network making it more compact [23,25,26,30]. The latter is particularly pronounced in the case of molar volume, leading it to reach the lowest values for glasses rich in niobium.

The DTA curves of all glass samples are shown in Fig. 1(b). All curves exhibit an endothermic effect corresponding to the glass transition, followed by one or more exothermic peaks due to crystallization. The T_g value of the initial Nb-0 glass is 352 °C which is in good agreement with previously reported values for Na–V–P glasses of similar composition [31,32].

Compared with the T_g of binary 35Na–65P glass [8] which is 261 °C, the T_g of Nb-0 glass increases with the addition of 10 mol% V_2O_5 due to the reticulation of the phosphate network with vanadate units [31,32]. As expected, both T_g and T_c values increase with increasing Nb_2O_5 content [21,23,25–27,30]. Interestingly, the increase is linear up to 20 mol% Nb_2O_5 where a local maximum is reached, see Fig. 1(c), after which the rate of increase slows down and a plateau is formed for both glass samples, Nb-20 and Nb-25. With a further increase in Nb_2O_5 content, T_g and T_c continue to increase steeply, up to values of 503 °C and 640 °C for glass Nb-35. Here again, the observed trend reflects both the effects of increased cross-linking density and increased bond strength that occur upon the incorporation of NbO_6 units into the dominantly phosphate network. The former effect is more pronounced in the compositional region up to 25 mol% Nb_2O_5 , where the local maximum for Nb-20 glass is reached, indicating the optimal connectivity of the mixed Nb–P glass network dominated by P–O–Nb bonds. On the other hand, the latter effect prevails above 25 mol% Nb_2O_5 , where stronger Nb–O bonds (772 kJ mol $^{-1}$) [33] dominate over the weaker P–O bonds (599 kJ mol $^{-1}$) [33], leading to further rise in the T_g value.

The thermal stability (TS) of glasses is evaluated with the quantity ($T_c - T_g$), with larger values indicating better glass stability [34]. Similar to the changes observed for T_g , the TS rapidly rises upon the initial addition of Nb_2O_5 up to 15 mol%, reaching a steady value for glasses with $15 \leq x \leq 30$, and it starts to rise again for the Nb-35 glass, see inset in Fig. 1(c). The first crystallization peak in the DTA curve of the Nb-35 glass changes its shape and intensity in comparison to the weak and broad exothermic signals observed for glasses with 0–30 mol% Nb_2O_5 . Since the crystallization process is known to be strongly affected by the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio [21,23,25,26,35], it can be assumed that the exothermic signal in the DTA curve of the Nb-35 glass describes the formation of the additional crystalline phase. Therefore, it is marked as T_{c1} , whereas T_{c1} denotes the temperature of the first observable crystallization peak for glasses with 0–30 mol% of Nb_2O_5 (Fig. 1(b)). It is

Table 1

Batch composition and selected properties for $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass-(ceramic) series.

Sample	$x/\text{mol}\%$				O/P	ρ (g cm $^{-3}$)	V_M (cm 3 mol $^{-1}$)	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
	Na $_2$ O	V $_2$ O $_5$	P $_2$ O $_5$	Nb $_2$ O $_5$						
Nb-0	35	10	55	0	3.27	2.63	44.8	352	445	93
Nb-5	35	10	50	5	3.60	2.75	44.9	384	500	116
Nb-10	35	10	45	10	4.00	2.92	44.4	404	520	116
Nb-15	35	10	40	15	4.50	3.04	44.4	425	549	124
Nb-20	35	10	35	20	5.14	3.19	44.1	452	576	124
Nb-25	35	10	30	25	6.00	3.32	44.2	455	580	125
Nb-30	35	10	25	30	7.20	3.45	44.2	465	590	125
Nb-35	35	10	20	35	9.00	3.59	44.1	503	640	137
Nb-40	35	10	15	40	–	3.78	43.3	–	–	–

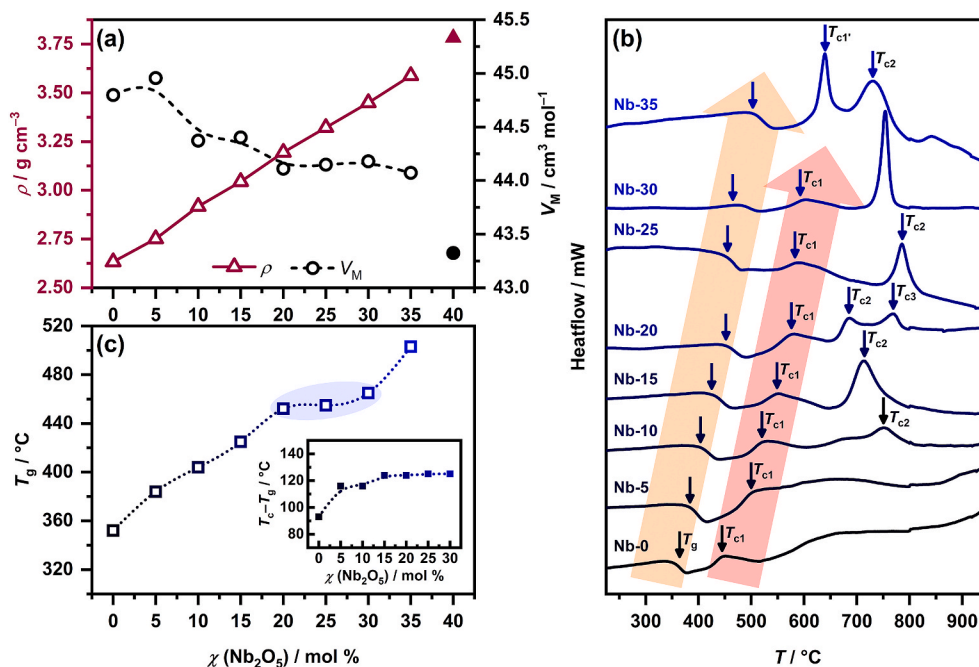


Fig. 1. (a) Compositional dependence of density, ρ , and molar volume, V_M , (b) DTA curves and (c) glass transition temperature, T_g , and the quantity $(T_c - T_g)$ (inset) as a function of Nb₂O₅ content. The lines connecting data points in (a) and (c) are a guide to the eye.

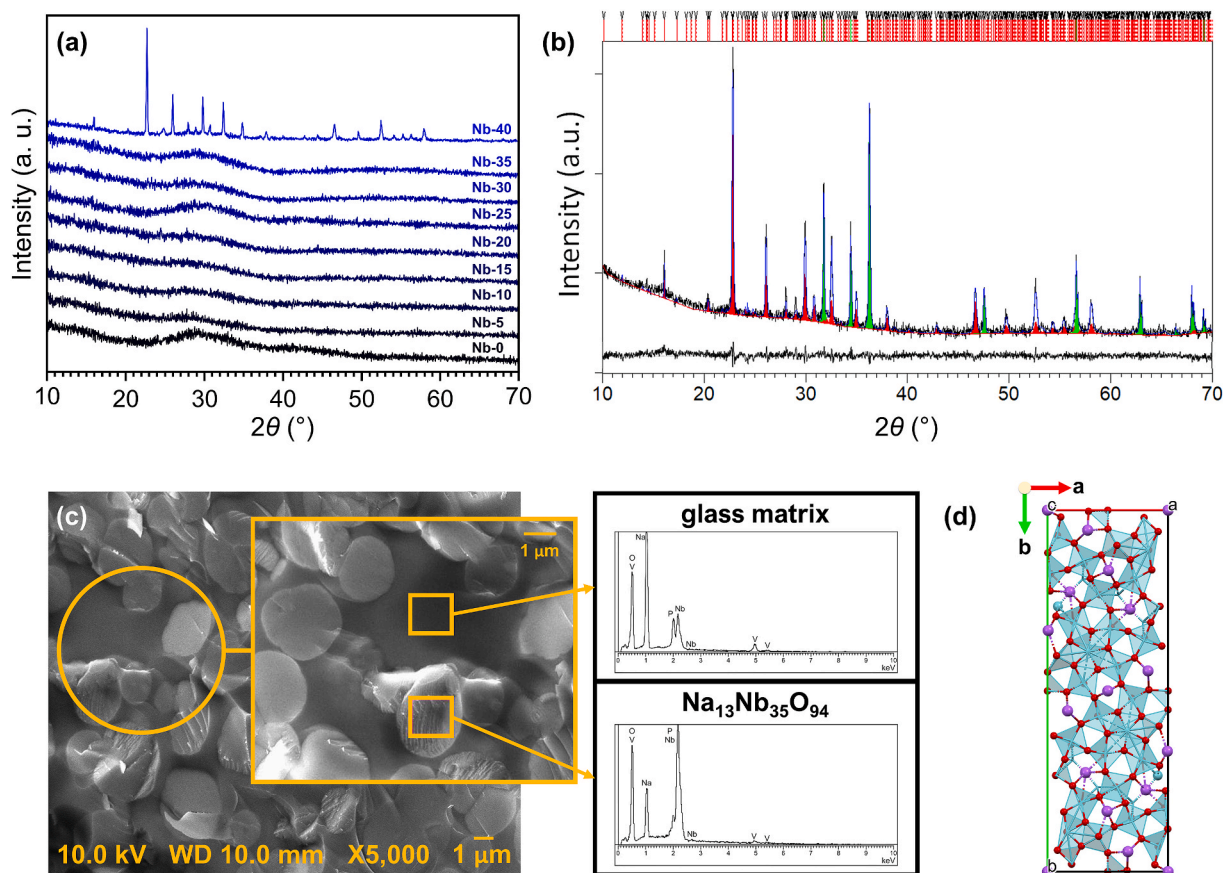


Fig. 2. (a) PXRD patterns of samples from this study, (b) Rietveld refinement of sample Nb-40 mixed with powder of ZnO used as an internal standard for amorphous phase quantification. Experimental data are given by the black line, the calculated pattern is shown in blue, and the black line below represents the difference curve. Red vertical marks show the positions of diffraction lines belonging to dominant Na₁₃Nb₃₅O₉₄ phase, while the positions of ZnO lines are given as green vertical marks, (c) SEM micrographs and EDS spectra from selected areas of Nb-40 glass-ceramic and (d) a polyhedral representation of Na₁₃Nb₃₅O₉₄ with the unit cell along c axis, Nb is given in teal, Na in violet and O in red.

also worth noting that the TS reported by Mošner et al. [26] decreases with increasing Nb_2O_5 content. Considering the similar compositions of the aforementioned glass system and the system from this study, it is implied that the presence of constant 10 mol% of V_2O_5 plays a crucial role and significantly improves TS.

3.2. Structural and microstructural analysis

3.2.1. PXRD and SEM-EDS analysis

The PXRD patterns of prepared samples are shown in Fig. 2(a and b). Patterns up to 35 mol% Nb_2O_5 exhibit a broad halo without diffraction peaks, indicating the amorphous character of prepared glasses, while the analysis of Nb-40 glass-ceramic reveals that it contains the complex sodium niobate crystal phase, $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ (24882-ICSD) [36]. Rietveld analysis, see Fig. 2(b), shows that the Nb-40 glass-ceramic contains 67 wt% of the amorphous phase and 33 wt% of crystalline $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ with refined unit cell parameters: $a = 12.285$ (3) Å, $b = 36.885$ (8) Å and $c = 3.8890$ (3) Å.

The microstructure of partially crystallized glass is further studied by SEM-EDS. The SEM micrographs show that different regions of the Nb-40 glass-ceramic exhibit different microstructural features: the amorphous region corresponding to the residual glassy phase and spherical-shaped crystalline grains, see Fig. 2(c). The observed grains are uniformly embedded in the amorphous glassy matrix and have different sizes, varying in diameter from about 500 nm to 4 µm. The EDS analysis confirms that the elemental composition of the crystalline grains (10.4% Na, 25.3% Nb, 56.1% O) matches the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystal phase, whereas the composition of the amorphous region corresponds to the residual glassy phase.

What's more, a visualization of the element distribution and variation in Nb-40 glass-ceramic is mapped by EDS, see Fig. 3. The regions rich in Na, Nb, and O elements are well distinguished, and they are concentrated in the areas corresponding to spherical-shaped grains

further corroborating that crystalline grains consist of a $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystal phase. In contrast, elements V and P do not form a recognizable shape and are homogeneously dispersed throughout the whole sample, with residual traces present on the surface of the crystal grains.

3.2.2. Vibrational spectroscopy

3.2.2.1. Raman spectroscopy. The structural modifications induced by the gradual replacement of P_2O_5 by Nb_2O_5 in glass-ceramic series from this study are shown in the Raman spectra, see Fig. 4, and the wavenumbers of observed maxima and their assignment according to the literature data are listed in Table S1 in the Supporting Information.

The deconvoluted Raman spectrum of the initial Nb-0 glass reveals that its structure is predominantly phosphate and is comprised of Q^2 and Q^1 units, with the former structural units dominating, as expected due to the O/P ratio equal to 3.2. The presence of 10 mol% V_2O_5 results in the most intense signal, which is due to symmetric stretching vibrations of the double $\text{V}=\text{O}$ bond. The shoulder at $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ indicates dominant tetrahedral coordination of vanadium species, whereas the signal at $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ confirms the incorporation of vanadate units into the phosphate network via $\text{V}-\text{O}-\text{P}$ bridges. Small extent of vanadium species present in octahedral coordination is not completely ruled out, as indicated by low intensity band at $\sim 865\text{ cm}^{-1}$.

As the amount of Nb_2O_5 increases, dominant phosphate network with some extent of mixed vanadate-phosphate (V-P) one, undergoes major changes. The attenuation and shift of bands in the spectral region above 1100 cm^{-1} toward a lower wavenumber region indicate strong depolymerization of the phosphate network with Q^1 units detectable only in trace amounts in high-content Nb_2O_5 glasses. However, it should be kept in mind that highly polarizable niobate units are strong Raman scatterers and therefore dampen the Raman response of phosphate units.

With the addition of Nb_2O_5 , new signals describing different Nb-O vibrational modes of slightly and highly distorted NbO_6 octahedra arise

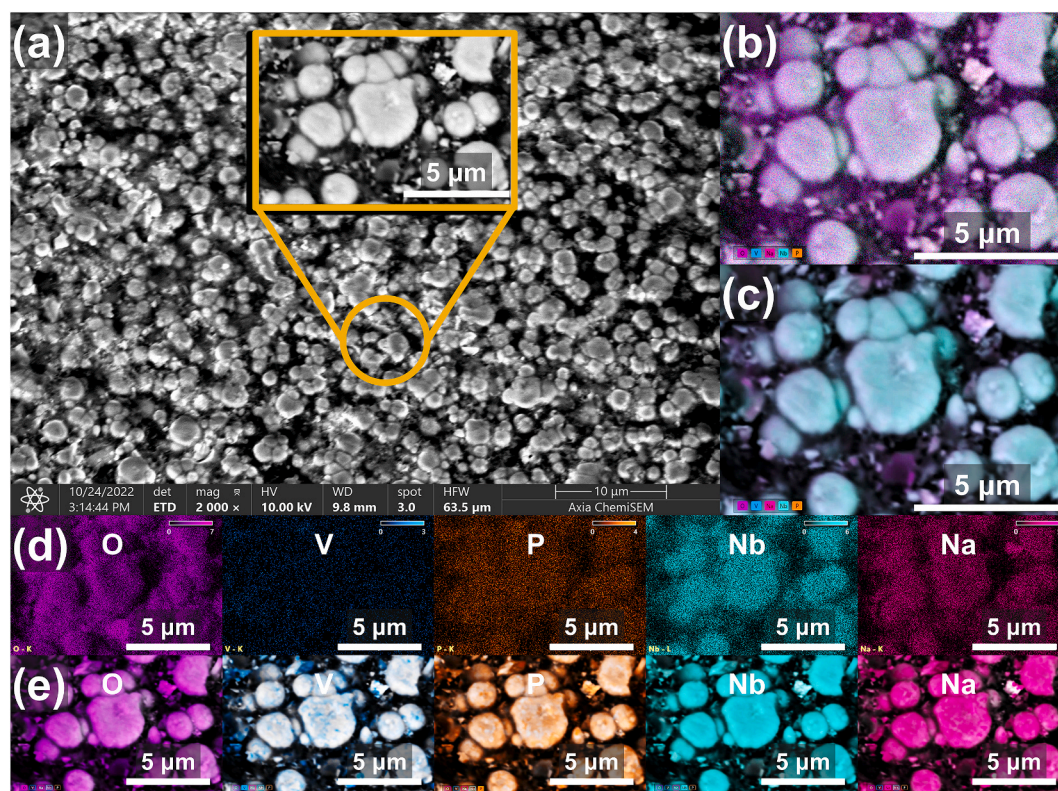


Fig. 3. (a) SEM micrograph of Nb-40 glass-ceramic, (b) count X-ray mapping, (c) quantitative X-ray mapping, (d) count and (e) quantitative elemental mapping of O, V, P, Nb and Na from a selected area of the given glass-ceramic.

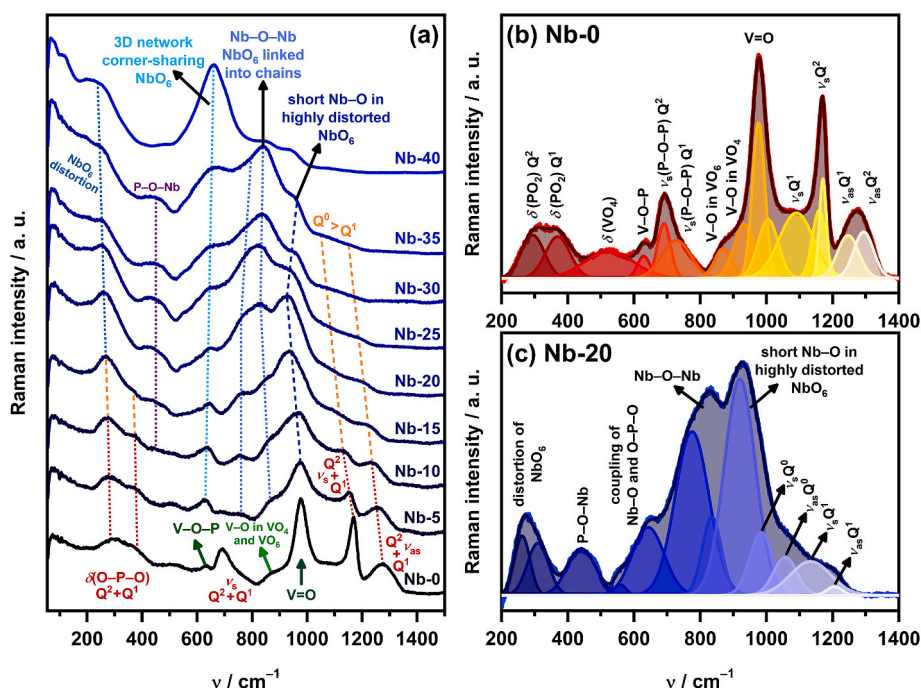


Fig. 4. (a) Raman spectra of 35Na₂O-10V₂O₅-(55-x)P₂O₅-xNb₂O₅ series and deconvoluted Raman spectra of two glass samples (b) Nb-0 and (c) Nb-20.

between 525 and 1000 cm⁻¹ [25,26,30,37]. According to the structural motifs involving NbO₆ units, these vibrations can be divided into three characteristic domains: (i) short Nb-O in highly distorted octahedral NbO₆ connected to the surrounding phosphate species via the bridging P-O-Nb bond (900–1050 cm⁻¹, Domain I), (ii) Nb-O-Nb bonds in NbO₆ octahedra linked into chains (800–900 cm⁻¹, Domain II) and (iii) Nb-O bonds with intermediate spacing in less distorted corner-shared NbO₆ octahedral units that participate in the assembly of a 3D network (525–800 cm⁻¹, Domain III). Which of these structural motifs will be dominant one, depends on the content of Nb₂O₅. The strongest signal in the spectra of glasses with $x \leq 20$ mol% is located in Domain I. Although it overlaps with the signal of a double V=O bond, its intensity continuously strengthens with increasing Nb₂O₅ content, indicating the dominant contribution of niobate units. The maximum signal intensity achieved for Nb-20 glass corresponds to the strongest extent of the mixed glass network (MGN), in which PO₄ and NbO₆ units are maximally interconnected. The dominance of the given signal in the spectra of glasses with $x \leq 20$ mol% is consistent with the results of previous studies showing that the addition of Nb₂O₅ up to 20 mol% leads to the incorporation of isolated NbO₆ octahedral units into dominant phosphate network where mixed Nb-P groups are formed [27,38]. Additionally, a band at ~450 cm⁻¹ related to the P-O-Nb bonding confirms strong cross-linking between PO₄ and NbO₆ units.

Raman spectra also reveal the emerging signal in Domain II already for Nb-5 glass. Although upon initial addition of Nb₂O₅ signals due to Nb-O-Nb bonding and V-O bonds in VO₄ units are superimposed, as the amount of Nb₂O₅ increases, the signal widens and progressively grows in strength signifying an increasing number of niobate units connected into chains via Nb-O-Nb bonds. In the spectrum of Nb-25 glass, the change in the intensity ratio of the two maxima in Domains I and II is evident, with the latter one prevailing as the more intensive one and becoming the most intense signal in the spectra of glasses with $25 \leq x \leq 35$. This signifies the prevalence of NbO₆ units connected into chains via Nb-O-Nb bonds as the dominant structural motif in the structure of glasses with more than 20 mol% Nb₂O₅.

The systematic change in the glass structure from a dominant Nb-P to predominantly niobate is accompanied by continuous strengthening of the signal in Domain III which ultimately dominates in the spectra of

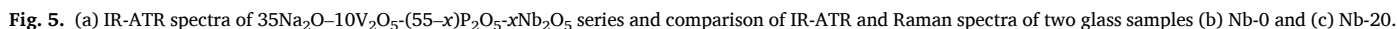
samples with the highest Nb₂O₅ content. The enhancement of this signal indicates a growing number of NbO₆ units involved in the formation of 3D clusters. This is especially pronounced in the spectrum of Nb-40 glass-ceramic containing Na₁₃Nb₃₅O₉₄ whose crystal structure consists of a 3D network of edge- and corner-shared NbO₆ octahedra. Moreover, the Raman spectrum of Nb-40 glass-ceramic agrees well with the spectrum of crystalline Na₁₃Nb₃₅O₉₄ reported by Smogor et al. [39].

With all that said, the studied glasses-(ceramic) can be divided into three compositional regions according to their structural features: (i) predominantly phosphate glass network ($x < 10$, Region I), (ii) predominantly mixed Nb-P glass network ($10 \leq x \leq 20$, Region II) and (iii) predominantly niobate glass network ($x \geq 25$, Region III). In the latter region, a further increase in Nb₂O₅ content induces a transition of the niobate network from 2D to 3D structure due to the strong tendency of NbO₆ octahedra towards clustering.

3.2.2.2. Double the insight: comparative analysis of Raman and infrared spectroscopy. Changes in the structure of the studied glasses are additionally investigated by infrared (IR) spectroscopy and the measured IR-ATR spectra are compared with the Raman spectra, see Fig. 5. The wavenumber ranges of the observed maxima are listed in Table S1 in the Supporting Information along with the corresponding assignment.

Analysis of the IR-ATR spectra reveals a close resemblance to the above-described results of Raman spectroscopy. The majority of bands are observed in both IR-ATR and Raman spectra and the evolution of IR-ATR spectra, as well reflects a gradual transition of glass structure from Region I, over Region II, to Region III. However, whereas Raman spectra mainly exhibit strong narrow bands related to symmetric stretching vibrations, IR spectra are mostly characterised by broad, yet intense absorption bands describing asymmetric stretching and bending motion [40,41]. This is evident from the comparison of the spectra of starting Nb-0 glass, see Fig. 5(b), where the two strongest signals in IR spectra correspond to the deformation modes of PO₄ tetrahedra and the asymmetric stretching of bridging oxygen atoms.

A notable benefit of IR is that it enables the detection of VO₄ units since the stretching vibration of V-O bonds in VO₄ tetrahedra is expected to be of low intensity in the Raman spectrum, but intense in the IR spectrum, as demonstrated in the spectra of Nb-0 glass in Fig. 5(b)



To sum up, Raman spectroscopy provides more insight into the TMO polyhedra since TMOs are more polarizable than the phosphate units, as is the case for V_2O_5 and Nb_2O_5 . Consequently, the information on the phosphate units gets lost from the Raman spectra with the growing amount of TMO [26,30]. This is evident for the herein-studied glasses whose Raman spectra provide more insight into the vanadate and niobate units, see Fig. 4. Meanwhile, information about phosphate units, on the other hand, is preserved by IR spectroscopy, see Fig. 5. This work thus highlights the importance of both Raman and IR spectroscopies as complementary techniques for the structural study of phosphate glasses containing TMOs.

3.3.1. Impedance spectra and direct current (DC) conductivity

Three characteristic features are distinguished in the conductivity spectra: (i) a frequency-independent plateau region that corresponds to the DC conductivity (DC plateau, σ_{DC}), (ii) a dispersive frequency-dependent conductivity region that appears at lower temperatures and higher frequencies (dispersion), and (iii) a frequency-dependent region that occurs at higher temperatures and lower frequencies, see Fig. 6(b).

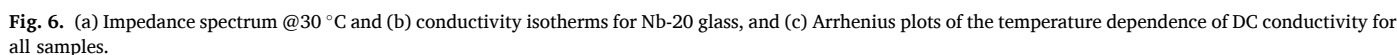


Table 2

DC conductivity, σ_{DC} , activation energy, E_{DC} , pre-exponential factor, σ_0^* , number densities of sodium, N_V (Na^+), and vanadium ions, N_V (V^{4+}) and the relative amount of V^{4+} .

Sample	σ_{DC} @30 °C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	E_{DC} (eV)	$\log(\sigma_0^*)$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ K)	N_V (Na^+) (10^{21} cm^{-3})	N_V (V^{4+}) (10^{21} cm^{-3})	$V^{4+}/$ V_{total} (%)
Nb-0	7.70×10^{-11}	0.74	5.26	9.4	1.1	59.2
Nb-5	2.00×10^{-10}	0.70	4.95	9.4	1.3	50.2
Nb-10	2.37×10^{-10}	0.68	4.69	9.5	1.1	40.4
Nb-15	2.77×10^{-10}	0.67	4.56	9.5	0.8	30.8
Nb-20	3.29×10^{-10}	0.65	4.39	9.5	0.6	20.5
Nb-25	2.21×10^{-10}	0.65	4.21	9.5	0.4	15.9
Nb-30	1.99×10^{-10}	0.65	4.12	9.5	0.3	11.5
Nb-35	1.34×10^{-10}	0.65	3.94	9.6	0.2	8.8
Nb-40	1.03×10^{-10}	0.65	3.91	9.7	0.2	6.4

The first two features arise from long- and short-range charge carrier transport, respectively, whereas a decrease in conductivity at lowest frequencies occurs due to electrode polarization as can also be seen as a spur in complex impedance plot, see Fig. S1 in the Supporting Information. The dispersive conductivity region shifts towards higher frequencies with increasing temperature until it exceeds the frequency range of impedance spectroscopy. The DC conductivity read from the DC plateau agrees well with the values obtained by the EEC modelling.

The temperature dependence of the DC conductivity obeys Arrhenius law for all the samples, see Fig. 6(c). The activation energy for DC conductivity, E_{DC} , is determined from the slope $\log(\sigma_{DC}T)$ against $1000/T$ according to the equation $\sigma_{DC}T = \sigma_0^* \exp(-E_{DC}/k_B T)$ where σ_{DC} is the DC conductivity, σ_0^* is the pre-exponential factor, E_{DC} is the activation energy, k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature in K. The obtained values for DC conductivity, σ_{DC} , @30 °C and activation energy, E_{DC} , are listed in Table 2 and they are similar to those reported for sodium phosphate-based glasses containing niobium [21,23] or vanadium [45]. The addition of Nb_2O_5 results in the increase of conductivity by factor of 4.5 within the studied series with the highest value corresponding to Nb-20 glass. Compared to the binary 35Na-65P glass [8], Nb-20 glass exhibits ~40 times greater DC conductivity. The effect of the P_2O_5 replacement by Nb_2O_5 on electrical transport is discussed next.

3.3.2. Long-range transport and energy activation – correlation to structural features

The compositional dependences of DC conductivity, σ_{DC} , @30 °C and

activation energy, E_{DC} , for all the samples are presented in Fig. 7(a). The gradual substitution of P_2O_5 by Nb_2O_5 causes a non-monotonic change of DC conductivity with a maximum, which is characteristic of glass systems that exhibit a positive MGF effect [6–11]. The DC conductivity continuously rises with Nb_2O_5 content up to 20 mol%, while the activation energy shows the exact opposite trend. These changes coincide with the progressive incorporation of NbO_6 octahedra into the phosphate network via mixed P–O–Nb bonds, as evidenced by Raman spectroscopy, see Fig. 4.

The increasing σ_{DC} could be a result of several competing effects. On one hand, the initial addition of Nb_2O_5 causes gradual depolymerization of a predominantly phosphate network with low extent of mixed P–V (Region I) and breaking of metaphosphate chains into smaller units, thus providing a more “open” structure which has a facilitating effect on the sodium ion transport. This is mirrored in the highest extent of increase in σ_{DC} for Nb-5 glass.

However, the maximum value of σ_{DC} corresponds to Nb-20 glass where NbO_6 and PO_4 units are maximally interconnected via mixed P–O–Nb bond (Region II), as reflected by the strongest signal in the Raman spectrum, see Fig. 4. Such MGN facilitates the transport of Na^+ ions much more than predominantly phosphate or predominantly niobate structures. The same effect is recognized in Na–P–TM (TM = Mo, W) glasses [18], where the maximum conductivity is related to the maximum number of mixed P–O–TM linkages. What’s more, a similar non-monotonic trend in conductivity is observed in the ternary Li–Nb–P system and authors attributed it to the MGF effect [19]. The observed facilitating effect of NbO_6 on the mobility of alkali ions is analogous to the conventional MGF system and it could be ascribed to the formation of mixed P–O–Nb bonding which reduces the binding energy for alkali ions, thus promoting their transport through the glass network [8]. However, the introduction of more than 20 mol% Nb_2O_5 leads to a decrease in the DC conductivity, whereas the activation energy reaches a steady value. Here again, the observed trends are connected to the transition of the glass network from Region II into Region III. Such predominantly niobate structure where NbO_6 octahedra tend to cluster into a rigid 3D network based on Nb–O–Nb bonds has a hampering effect on the mobility of sodium ions which act as charge compensators for negatively charged NbO_6 octahedra and therefore contribute less to ionic transport.

Nonetheless, the glasses and partially crystallized sample from the studied glass-ceramic series contain two oxides, Na_2O and V_2O_5 , that could contribute to the overall conductivity, the former as the ionic conductor and the latter as the polaronic one. It should be emphasized

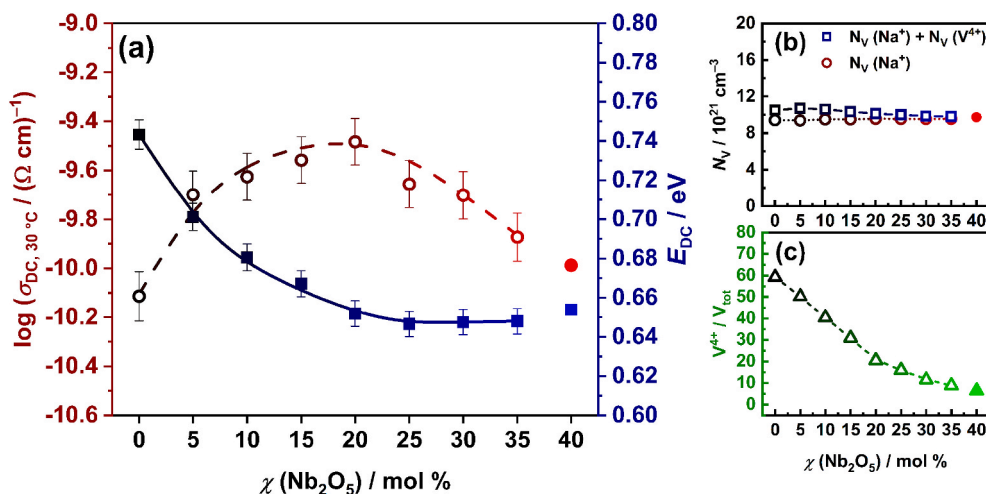


Fig. 7. Compositional dependence of (a) DC conductivity, σ_{DC} , at 30 °C and activation energy, E_{DC} , (b) number density of Na^+ and V^{4+} ions and (c) the relative amount of vanadium ions in the V^{4+} oxidation state (open symbols represent glass samples while solid symbols represent Nb-40 glass-ceramic). The lines connecting data points in (a–c) are a guide to the eye.

that V_2O_5 is present in a significantly lower amount (10 mol%) than Na_2O which dominates the composition with a fraction of 35 mol%. Yet, since the content of both Na_2O and V_2O_5 is kept constant throughout the whole composition range, the question arises as to what is the reason behind the observed trends in the DC conductivity, σ_{DC} , and activation energy, E_{DC} ? Do the observed trends in electrical properties emerge solely because of the changes in the mobility of sodium ions induced by structural modifications upon the addition of Nb_2O_5 or does V_2O_5 contribute to the overall electrical conductivity via polaronic transport as well? Therefore, to uncover the origin of changes observed in the electrical properties, the role of vanadium and its influence on the structure and electrical properties of the studied samples are first discussed through the main factors that could affect polaronic conductivity. Those are the fraction of vanadium ions in the lower oxidation state, the structural features of vanadium species and the overall amount of V_2O_5 .

The results obtained from ESR measurements show that the relative amount of vanadium ions in the V^{4+} oxidation state decreases steeply with increasing Nb_2O_5 content, see Table 2 and Fig. 7(c). The observed downward trend is well described in the literature [31,32,46] and it can be influenced by the synthesis parameters and the overall optical basicity of glass. Firstly, higher temperatures and a longer time of melting result in a higher proportion of vanadium in the lower oxidation state [47]. Thus, all the melts from this study were held at the highest temperature for the same amount of time during the synthesis. Secondly, due to its basic nature and high electronic polarizability, Nb_2O_5 greatly increases basicity [30,37] hence stabilizing a higher oxidation state of vanadium ions (V^{5+}) [48] and leading to a steep decrease in the amount of V^{4+} oxidation state. Since a reduced fraction of transition metal ions in a lower oxidation state (i.e. decrease in number of $\text{TM}^n - \text{TM}^{n-1}$ pairs) usually leads to a decrease in polaronic conductivity [12,13], if V_2O_5 contributed by polaronic transport, it would be expected that the overall conductivity of the studied glasses will drop as Nb_2O_5 is added. However, exactly the opposite trend in electrical conductivity is observed and it grows with the addition of Nb_2O_5 .

As for the structural features of vanadium species in the studied glasses, the results of Raman and IR-ATR studies demonstrate that vanadium species exist in tetrahedral coordination and that they are connected to phosphate species via V–O–P bond, see Figs. 4 and 5. This result is in accordance with MAS NMR and ESR studies on Na–V–P glass systems reported by Tricot et al. [31,32]. The authors state that Na–V–P glasses of compositions similar to that of the starting Nb-0 glass are composed predominantly of vanadate units in tetrahedral coordination (VO_4) and some in octahedral (VO_6) with the former ones acting as the network formers and the latter as modifiers [31,32,46]. According to a study conducted by Jordan and Calvo [49], polaron hopping in V–P glasses is greatly dependent on the coordination of vanadium and it is restricted to non-tetrahedrally coordinated vanadium ions, therefore excluding tetrahedral vanadium units as hopping centres [46]. Thus, the presence of VO_4 units in the structure of glasses from this study further indicates that polaronic conductivity is considered negligible and therefore has no influence on the observed trend of DC conductivity. Still, the possibility of polaronic transport cannot be entirely ruled out due to the presence of vanadium ions in +5 and +4 valence states. Back to the results from Tricot et al., the authors rule out the linkage between the oxidized (V^{5+}) and reduced (V^{4+}) forms of vanadium [31,32]. The absence of such V–O–V bonds in the structure of glasses in this study is confirmed by Raman and IR-ATR measurements, see Figs. 4 and 5. Generally, the polaronic conductivity greatly depends on the electron hopping distance between V^{4+} and V^{5+} ions. Whereas the high-content V_2O_5 glasses exhibit enhanced electron hopping along $\text{V}^{4+}\text{--O--V}^{5+}$ bonds, in the low-content V_2O_5 glasses, the average hopping distance between V^{4+} and V^{5+} ions is too high for the effective hopping of electrons to occur [46]. Based on all of the above, it can be concluded that vanadium species in the investigated glasses don't contribute actively to the conduction process and that the conduction mechanism is purely ionic.

Here it should also be pointed out that the niobium ions introduced are present only in octahedral coordination that corresponds to the +5 oxidation state of Nb, as confirmed by Raman spectroscopy, and hence, the polaronic contribution of Nb_2O_5 in the studied glasses and glass-ceramic can be excluded [19,20,22–24].

To further confirm that the main conduction mechanism in the investigated glass-(ceramic) series is ionic, it is insightful to consider impedance spectra at high temperatures. As previously mentioned, these spectra exhibit a low-frequency spur due to the electrode polarization, and its extent can be correlated to the mobility of sodium ions in different glass samples. Indeed, the enhancement of the electrode polarization effect with the growing amount of Nb_2O_5 up to 20 mol% is evidenced in impedance spectra at high temperatures and indicates the increase in sodium mobility, see Fig. S1 in the Supporting Information. Correspondingly, the strongest electrode polarization effect is observed for Nb-20 glass with the maximum σ_{DC} .

Another approach to comprehend the complexity of mixed conductive glass systems is to use the Meyer-Neldel (M – N) formalism [50]. According to the M – N rule, the pre-exponential factor, σ_0^* , can be related to the activation energy for DC conductivity, E_{DC} , through the relation $\log \sigma_0^* = aE_{\text{DC}} + b$, where a and b are constants. Whereas the negative slope indicates electronic conductivity, a positive slope corresponds to ionic conductivity. Thus, by using the M – N rule, it is possible to distinguish different conduction mechanisms as shown in studies of different materials, including glasses that exhibit ionic, electronic or mixed electronic-ionic conduction [15–17]. The dependence of the pre-exponential factor, σ_0^* , as a function of composition, Fig. 8(a), and activation energy, E_{DC} , demonstrates a positive relationship for glasses with $0 \leq x \leq 25$ indicating that the nature of electrical transport is ionic, see Fig. 8(b). However, the steady values of activation energy for glass-(ceramic) samples with $x \geq 25$, in combination with continuously decreasing values of pre-exponential factor, σ_0^* , result in an almost vertical line on the graph. If compared to different glass series from the literature, which displays either ionic [11,18], electronic [51] or mixed electronic-ionic conduction [15–17], it is evident that the glasses and Nb-40 glass-ceramic from this study fall into Area I corresponding to glasses with dominant ionic conductivity.

In the next step, the Summerfield scaling procedure for conductivity spectra is performed over a wide range of frequencies and temperatures to investigate the charge carrier dynamics and mechanism of electrical transport.

3.3.3. Scaling properties of conductivity spectra – insights into sodium length scales

The Summerfield scaling is one of the simplest and most broadly used scaling procedures which uses two scaling parameters, the DC conductivity, σ_{DC} , and temperature, T [52]. It is expressed by the equation ($\sigma'(\nu, T)/\sigma_{\text{DC}}(T) = F(\nu/\sigma_{\text{DC}}(T)T)$) where σ' represents the real component of conductivity and other physical quantities have their usual meaning. This scaling procedure is understood as mobility scaling since its validity confirms that temperature affects the charge carrier dynamics without altering the conduction mechanism. Hence, if the superposition of individual conductivity isotherms scaled by the same factor $\sigma_{\text{DC}}T$ in a double log-log plot of σT vs. ν is successful, the Summerfield scaling procedure is obeyed.

The abovementioned procedure yields perfect conductivity master curves for all the samples indicating that the time-temperature superposition (TTS) is valid and that the conduction mechanism does not change with temperature, see Fig. 9(a). Besides that, its validity confirms that electrical transport is due to one type of charge carrier hence supporting the conclusion that the conduction mechanism in the samples from this study is purely ionic.

Furthermore, a super-scaling procedure where the conductivity master curves for all the investigated glasses are superimposed is applied to examine the influence of glass composition and structure on the conductivity dispersion. It should be noted that the Nb-40 sample is

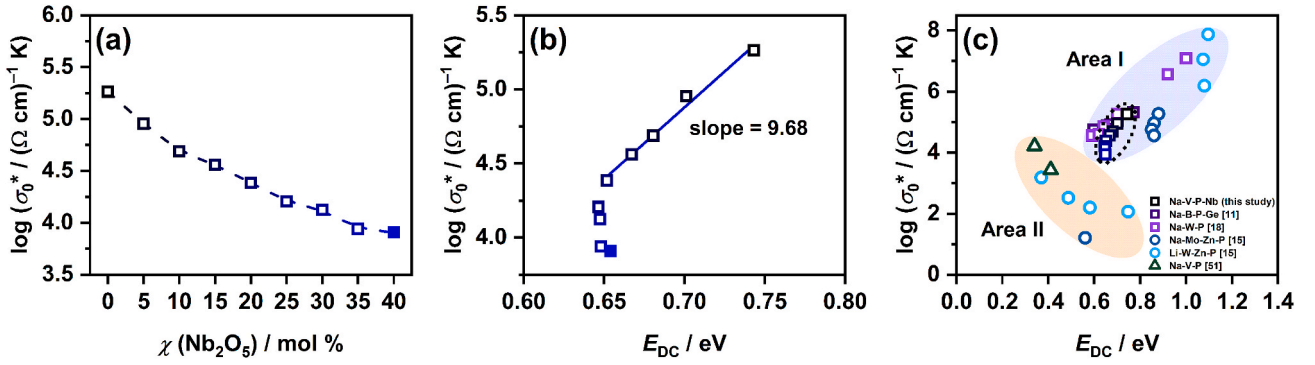


Fig. 8. Dependence of pre-exponential factor, σ_0^* , as a function of (a) composition and (b) activation energy, E_{DC} , and (c) comparison of glass-(ceramic) from this study with glasses from the literature. The line connecting data points in (a) is a guide to the eye.

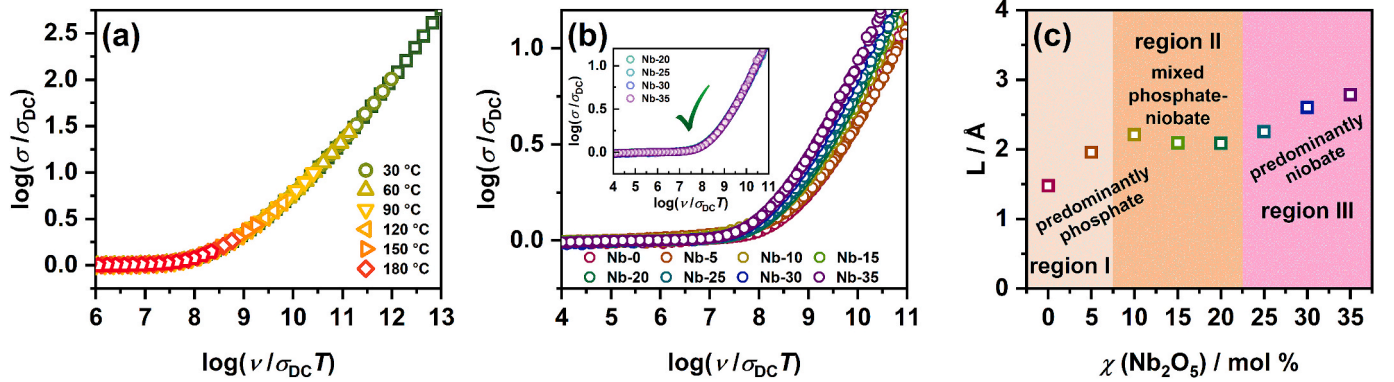


Fig. 9. (a) Summerfield scaling of conductivity spectra of Nb-20 glass; (b) construction of super master-curve of the conductivity isotherms obtained by applying the Summerfield scaling procedure for all the investigated glasses; inset: individual master-curves of glasses with $20 \leq x \leq 35$ shifted along the x-axis to overlap with the reference master-curve of Nb-20 glass and (c) compositional dependence of Sidebottom length for all investigated glasses.

excluded from the analysis due to partial crystallization. As reflected in Fig. 9(b), the individual master curves fail to overlap and, instead, they are shifted towards lower values of $\log \sigma_{\text{DC}} T$ as Nb_2O_5 content increases from 5 to 35 mol%. What's more, the shape of master curves for glasses with $0 \leq x \leq 20$ clearly differs, while it is the same for glasses with $20 \leq x \leq 35$ whose master curves overlap well over each other when shifted along the scaled frequency axis, see inset in Fig. 9(b). Interestingly, the change in the shape follows the trend in DC conductivity mirroring the behaviour recognized in the abovementioned study on the Na-P-TM glass system [18]. As long as the shape of the master curves changes, the DC conductivity increases reaching a maximum for the Nb-20 glass. In particular, the slope of conductivity dispersion becomes steeper with the addition of Nb_2O_5 up to 20 mol%, suggesting ease of transport of sodium ions. On the contrary, when the dispersion starts to retain its shape, the DC conductivity starts to gradually decrease. It should be mentioned here that the change in the shape of master curves does not occur for conventional MGF systems such as Na-P-Ge glasses [11]. The results of our research thus suggest that a mixed P-TMO network has a more complex influence on the transport of sodium ions, producing different structural energy landscapes for sodium pathways.

Returning to the shift of master curves towards lower values of $\log \sigma_{\text{DC}} T$ with increasing Nb_2O_5 content, the observed behaviour could be associated with variations in the typical length of ion hopping. The quantity that provides insight into the characteristic hopping length of mobile ions, L , also known as Sidebottom length, can be retrieved from the frequency-dependent conductivity according to the equation: $L^2 = \frac{6k_B / N_V q^2}{(\sigma_{\text{DC}} T) / \nu_0}$ where ν_0 denotes the onset frequency of conductivity dispersion defined at $2\sigma_{\text{DC}}$, N_V is the number density of mobile ions, q is the charge, T is temperature, and k_B is the Boltzmann constant [53]. Interestingly,

the compositional dependence of Sidebottom length, L , exhibits three distinct regions, see Fig. 9(c), similar to the aforementioned compositional regions. Firstly, glasses with up to 10 mol% Nb_2O_5 show a jump in values of Sidebottom length from 1.5 Å to around 2.2 Å that correlates well with the initial increase in DC conductivity, as shown in Fig. 7(a). This increase in L could indicate an increased mobility of sodium ions due to the depolymerization of the predominantly phosphate network (Region I) upon the initial introduction of Nb_2O_5 which opens the structure of the glass network. Secondly, as the glass network transitions from Region I to a mixed dominant Nb-P glass network (region II), DC conductivity continues to rise while L does not change significantly. This is in accordance with the constant number density of sodium ions, N_V (Na^+), and signifies the ease of their transport caused by the optimal extent of the MGN which facilitates the mobility of Na^+ . Such behaviour where L follows the trend in DC conductivity is also noticed for both the conventional [11] and conditional [18] MGF systems and indicates a mutual connection between the short-range transport and macroscopic (DC) transport which are strongly governed by structural complexities of a mixed network.

On the other hand, the characteristic hopping length of sodium ions in predominantly niobate structure (region III) increases steeply up to the value of 2.8 Å for Nb-35 glass in the exact opposite manner of DC conductivity. Such inverse trends in Sidebottom length and DC conductivity are commonly observed for glass systems with varying values of the number density of mobile ions, with higher values of L corresponding to lower alkali content [53]. However, as previously mentioned, the content of Na_2O in glasses from the present study is kept constant throughout the whole composition range, and therefore the N_V (Na^+) is almost constant and shows only minor variations due to changes in glass density, ρ , see Fig. 7(b). Hence, it can be inferred that in region

III, ion dynamics on short-length scales differ from that on diffusive long-range scale. While, in the former case, it is likely that ion dynamics is not hindered, in the latter case it is clear that predominantly niobate network has an inhibiting effect as observed in a decrease of DC conductivity, see Fig. 7(a). This could be a consequence of the clustering of NbO₆ octahedra that has a blocking effect on the transport of sodium ions.

4. Conclusion

This study sheds light on the impact of structural modifications resulting from the exchange of P₂O₅ with Nb₂O₅ on the mechanism of sodium ion transport in the quaternary 35Na₂O–10V₂O₅–(55–x)P₂O₅–xNb₂O₅ (x = 0–40 mol%) glass-(ceramic) series. Our findings demonstrate that the mechanism of electrical conductivity is purely ionic. The non-monotonic trends observed in DC conductivity and activation energy are attributed to the facilitating effect of Nb₂O₅ on the transport of Na⁺ ions, thus confirming the MGF effect. As V₂O₅ is present in small amounts, it does not actively participate in the conduction process, as it is present in predominantly 4-fold coordination, and acts as both, glass modifier and network-former. A strong correlation between structural and electrical properties reveals that the enhancement in conductivity is driven by the formation of a mixed dominant Nb–P glass network. The initial introduction of Nb₂O₅ depolymerizes a predominantly phosphate network (Region I) hence “opening” the structure and causing faster transport of Na⁺ ions. The competing effect of the mixed Nb–P network (Region II) prevails with increasing Nb₂O₅ content further enhancing the mobility of Na⁺ ions and reaching the highest conductivity for the Nb-20 glass. As evidenced by the results of structural analysis, this composition shows the strongest extent of the MGN where NbO₆ and PO₄ units are maximally interconnected via P–O–Nb bonds. This suggests that the highest conductivity is closely linked to the highest number of mixed P–O–Nb linkages. Contrarily, in the predominantly niobate network (Region III), the clustering of NbO₆ octahedra into a rigid 3D network hampers the transport of Na⁺ ions. This is due to the tendency of Na⁺ ions to occupy positions near the NbO₆ octahedra, compensating for an excess negative charge, which results in a reduced number of sodium ions actively involved in the migration process. The Summerfield scaling procedure confirms the validity of time-temperature superposition (TTS) and that the mechanism of ionic conductivity does not change with temperature. The introduction of up to 20 mol% Nb₂O₅ results in steeper conductivity dispersion, indicating ease of transport of sodium ions. Moreover, changes in Sidebottom length correlate with structural changes, highlighting the connection between microscopic and macroscopic transport which are strongly governed by the structural complexities of the mixed network.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This work is supported by the Croatian Science Foundation, POLAR–ION–GLASS project IP-2018–01–5425, and DOK-2021-02-9665. J.P. and Ž.S. acknowledge the support of project CluK (Grant KK.01.1.1.02.0016) and CeNIKS (Grant No. KK.01.1.1.02.0013), respectively, co-financed by the Croatian Government and the European Union through the European Regional Development Fund-Competitiveness and Cohesion Operational Programme. The authors

acknowledge the use of SEM Thermo Fisher Scientific model Axia™ ChemiSEM™ at the Ruđer Bošković Institute delivered by the project O-ZIP (Grant Ag. No. KK.01.1.1.11.0001) co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund. The authors are pleased to acknowledge Marija Mirosavljević and Marijan Marčuš from Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia, for recording SEM images. S. M., M. R., J.P. and L.P. thank for the donation from the Croatian Academy of Science and Arts (HAZU) 2019, 2022.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2023.111461>.

References

- [1] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E.A. Wu, Y.S. Meng, Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6878–6933, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>.
- [2] A. Baniya, R. Pathak, B. Norris, H. Li, V. Rozyyev, J.W. Elam, et al., Next-generation battery technology based on solid-state electrolytes, *Green Sustain Process Chem Environ Eng Sci Solid-State Energy Storage - a Path to Environ Sustain* (2023) 1–46, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90635-7.00006-3>.
- [3] C. Zhao, L. Liu, X. Qi, Y. Lu, F. Wu, J. Zhao, et al., Solid-state sodium batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), 1703012, <https://doi.org/10.1002/aenm.201703012>.
- [4] A. Lannerd, K. Ly, A. Smirnova, Beyond lithium: solid-state sodium-ion batteries and their potential applications, *Green Sustain Process Chem Environ Eng Sci Solid-State Energy Storage - a Path to Environ Sustain* (2023) 223–262, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90635-7.00009-9>.
- [5] S. Gandi, V.S. Chidambara Swamy Vaddadi, S.S. Sripada Panda, N.K. Goona, S. R. Parne, M. Lakavat, et al., Recent progress in the development of glass and glass-ceramic cathode/solid electrolyte materials for next-generation high capacity all-solid-state sodium-ion batteries: a review, *J. Power Sources* 521 (2022), 230930, <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230930>.
- [6] A. Magistris, G. Chiodelli, M. Villa, Lithium borophosphate vitreous electrolytes, *J. Power Sources* 14 (1985) 87–91, [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(85\)88016-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(85)88016-2).
- [7] M. Storek, R. Böhmer, S.W. Martin, D. Larink, H. Eckert, NMR and conductivity studies of the mixed glass former effect in lithium borophosphate glasses, *J. Chem. Phys.* 137 (2012), 124507, <https://doi.org/10.1063/1.4754664>.
- [8] R. Christensen, G. Olson, S.W. Martin, Ionic conductivity of mixed glass former 0.35Na₂O + 0.65[x B₂O₃ + (1 - x)P₂O₅] glasses, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 16577–16586, <https://doi.org/10.1021/jp409497z>.
- [9] M. Storek, M. Adjei-Acheamfour, R. Christensen, S.W. Martin, R. Böhmer, Positive and negative mixed glass former effects in sodium borosilicate and borophosphate glasses studied by ²³Na NMR, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 4482–4495, <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.6B00482>.
- [10] K. Sklepić, R.D. Banhatti, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Insights from local network structures and localized diffusion on the ease of lithium ion transport in two mixed glass-former systems, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 17641–17657, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05108>.
- [11] K. Sklepić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Sodium ion conductivity in mixed former Na₂O–P₂O₅–GeO₂ and Na₂O–B₂O₃–P₂O₅–GeO₂ glasses, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 10593–10604, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00072>.
- [12] I.G. Austin, N.F. Mott, Polarons in crystalline and non-crystalline materials, *Adv. Phys.* 18 (1969) 41–102, <https://doi.org/10.1080/00018736900101267>.
- [13] L. Murawski, C.H. Chung, J.D. Mackenzie, Electrical properties of semiconducting oxide glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 32 (1979) 91–104, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90066-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90066-8).
- [14] C. Wang, J. Hong, Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO₄ cathode materials, *Electrochim. Solid State Lett.* 10 (2007) A65, <https://doi.org/10.1149/1.2409768>.
- [15] J. Nikolić, L. Pavić, A. Šantić, P. Mošner, L. Koudelka, D. Pajić, et al., Novel insights into electrical transport mechanism in ionic-polaronic glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 1221–1235, <https://doi.org/10.1111/jace.15271>.
- [16] L. Pavić, A. Šantić, J. Nikolić, P. Mošner, L. Koudelka, D. Pajić, et al., Nature of mixed electrical transport in Ag₂O–ZnO–P₂O₅ glasses containing WO₃ and MoO₃, *Electrochim. Acta* 276 (2018) 434–445, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.029>.
- [17] A. Šantić, J. Nikolić, S. Renka, L. Pavić, P. Mošner, L. Koudelka, et al., A versatile role of WO₃ and MoO₃ in electrical transport in phosphate glasses, *Solid State Ionics* 375 (2022), 115849, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115849>.
- [18] S. Renka, L. Pavić, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, et al., A significant enhancement of sodium ion conductivity in phosphate glasses by addition of WO₃ and MoO₃: the effect of mixed conventional-conditional glass-forming oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 9761–9772, <https://doi.org/10.1039/d1cp00498k>.
- [19] B.V.R. Chowdari, K. Radhakrishnan, Electrical and electrochemical characterization of Li₂O:P₂O₅:Nb₂O₅-based solid electrolytes, *J. Non-Cryst. Solids* 110 (1989) 101–110, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90187-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90187-7).

- [20] M.P.F. Graça, M.A. Valente, M.G.F. Da Silva, The electric behavior of a lithium-niobate-phosphate glass and glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1137–1144, <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3652-6>.
- [21] T. Honma, M. Okamoto, T. Togashi, N. Ito, K. Shinozaki, T. Komatsu, Electrical conductivity of Na₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glass and fabrication of glass-ceramic composites with NASICON type Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, *Solid State Ionics* 269 (2015) 19–23, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.009>.
- [22] M. Razum, L. Pavić, L. Ghussn, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, Transport of potassium ions in niobium phosphate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 4669–4678, <https://doi.org/10.1111/jace.17882>.
- [23] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, M. Naji, A. El Bouari, Structure, dielectric, and energy storage behaviors of the lossy glass-ceramics obtained from Na₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glassy-system, *Phase Transitions* 94 (2021) 634–650, <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1949458>.
- [24] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 30–37, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.122>.
- [25] A. Senapati, S.K. Barik, R. Venkata Krishnan, S. Chakraborty, H. Jena, Studies on synthesis, structural and thermal properties of sodium niobium phosphate glasses for nuclear waste immobilization applications, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2022), <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11760-3>.
- [26] P. Mošner, T. Hostinský, L. Koudelka, Thermal, structural and crystallization study of Na₂O-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses, *J. Solid State Chem.* 316 (2022), 123545, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123545>.
- [27] A. Flambard, J.J. Videau, L. Delevoye, T. Cardinal, C. Labrugère, C.A. Rivero, et al., Structure and nonlinear optical properties of sodium-niobium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3540–3547, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.017>.
- [28] M.G. Donato, M. Gagliardi, L. Sirlito, G. Messina, A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, et al., Raman optical amplification properties of sodium-niobium-phosphate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010), 231111, <https://doi.org/10.1063/1.3525162>.
- [29] S. Renka, R.D. Banhatti, G. Tricot, P. Kalenda, L. Pavic, P. Mosner, et al., Glass structure as a driver of polaronic conductivity in phosphate glasses containing MoO₃ and WO₃, <https://doi.org/10.2139/ssrn.4335379>, 2023.
- [30] L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Potassium niobato-phosphate glasses and glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 572 (2021), 121091, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121091>.
- [31] G. Tricot, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, V. Kostoj, Redox and structure of sodium-vanadophosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 345–346 (2004) 56–60, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.043>.
- [32] G. Tricot, H. Vezin, Description of the intermediate length scale structural motifs in sodium vanado-phosphate glasses by magnetic resonance spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1421–1427, <https://doi.org/10.1021/jp307518g>.
- [33] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005.
- [34] Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbitten, J.C. Mauro, E.D. Zanotto, et al., Understanding glass through differential scanning calorimetry, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7848–7939, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510>.
- [35] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, A. El Bouari, Effect of the Na₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glass additive on the structure, dielectric and energy storage performances of sodium niobate ceramics, *Heliyon* 7 (2021), e07113, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07113>.
- [36] D.C. Craig, N.C. Stephenson, The structure of the bronze Na₁₃Nb₃₅O₉₄ and the geometry of ferroelectric domains, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 89–100, [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90012-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90012-0).
- [37] T. Komatsu, T. Honma, T. Tasheva, V. Dimitrov, Structural role of Nb₂O₅ in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: a review, *J. Non-Cryst. Solids* 581 (2022), 121414, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121414>.
- [38] U. Hoppe, L. Delevoye, L. Montagne, M.V. Zimmermann, A.C. Hannon, Structure of Nb₂O₅-NaPO₃ glasses by X-ray and neutron diffraction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8520–8528, <https://doi.org/10.1039/c2cp42772a>.
- [39] H. Smogor, T. Cardinal, V. Jubera, E. Fargin, J.J. Videau, S. Gomez, et al., Effect of silver on phase separation and crystallization of niobium oxide containing glasses, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1351–1358, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.028>.
- [40] F. Muñoz, J. Rocherullé, I. Ahmed, L. Hu, Phosphate Glasses, Springer Handbooks, 2019, pp. 553–594, https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_16.
- [41] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 240 (1998) 144–153, [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00711-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00711-X).
- [42] R.L. Frost, S.J. Palmer, J. Čejka, J. Sejkora, J. Plášil, S. Bahfenne, et al., A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds-model case: mineral phases vésigniéite [BaCu₃(VO₄)₂(OH)₂] and volborthite [Cu₃VO₄(OH)₂·2H₂O], *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1701–1710, <https://doi.org/10.1002/jrs.2906>.
- [43] U. Hoppe, A. Ghosh, S. Feller, A.C. Hannon, D.A. Keen, J. Neufeld, Structural units of binary vanadate glasses by X-ray and neutron diffraction, *J. Non-Cryst. Solids* (2021) 572, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121120>.
- [44] M. Du, K. Huang, Y. Guo, Z. Xie, H. Jiang, C. Li, et al., High specific capacity lithium ion battery cathode material prepared by synthesizing vanadate-phosphate glass in reducing atmosphere, *J. Power Sources* 424 (2019) 91–99, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.106>.
- [45] M.C. Ungureanu, M. Lévy, J.L. Souquet, Mixed conductivity of glasses in the P₂O₅-V₂O₅-Na₂O system, *Ionics* 4 (1998) 200–206, <https://doi.org/10.1007/BF02375946>.
- [46] R.J. Barczyński, P. Król, L. Murawski, Ac and dc conductivities in V₂O₅-P₂O₅ glasses containing alkaline ions, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.001>, 1965–7.
- [47] M. Munakata, Electrical conductivity of high vanadium phosphate glass, *Solid State Electron.* 1 (1960) 159–163, [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(60\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0038-1101(60)90001-0).
- [48] J.A. Duffy, Redox equilibria in glass, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 45–50, [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00560-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00560-9).
- [49] B.D. Jordan, C. Calvo, Transport properties and the structure of vanadium phosphate glasses, *Can. J. Phys.* 55 (1977) 436–441, <https://doi.org/10.1139/p77-061>.
- [50] W. Meyer, H. Neldel, Über die beziehungen zwischen der energiekonstanten und der mengenkonstanten a in der leitwester temperaturformel bei oxydischen halbleitern, *Zeitschrift Für Tech Phys* 18 (1937) 558.
- [51] S. Kubuki, K. Osouda, A.S. Ali, I. Khan, B. Zhang, A. Kitajou, et al., 57Fe-Mössbauer and XAFS studies of conductive sodium phospho-vanadate glass as a cathode active material for Na-ion batteries with large capacity, *J. Non-Cryst. Solids* 570 (2021), 120998, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120998>.
- [52] S. Summerfield, Universal low-frequency behaviour in the a.c. hopping conductivity of disordered systems, *Philos Mag B Phys Condens Matter; Stat Mech Electron Opt Magn Prop* 52 (1985) 9–22, <https://doi.org/10.1080/13642818508243162>.
- [53] D.L. Sidebottom, P.F. Green, R.K. Brow, Structural correlations in the ac conductivity of ion-containing glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 354–360, [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(97\)90136-8](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(97)90136-8).

Solid-state impedance spectroscopy studies of dielectric properties and relaxation processes in $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system

Sara Marijan and Luka Pavić✉

Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

(Received: 4 July 2023; revised: 11 September 2023; accepted: 12 September 2023)

Abstract: Solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) was used to investigate the influence of structural modifications resulting from the addition of Nb_2O_5 on the dielectric properties and relaxation processes in the quaternary mixed glass former (MGF) system $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0-40$, mol%). The dielectric parameters, including the dielectric strength and dielectric loss, are determined from the frequency and temperature-dependent complex permittivity data, revealing a significant dependence on the Nb_2O_5 content. The transition from a predominantly phosphate glass network ($x < 10$, region I) to a mixed niobate-phosphate glass network ($10 \leq x \leq 20$, region II) leads to an increase in the dielectric parameters, which correlates with the observed trend in the direct-current (DC) conductivity. In the predominantly niobate network ($x \geq 25$, region III), the highly polarizable nature of Nb^{5+} ions leads to a further increase in the dielectric permittivity and dielectric strength. This is particularly evident in Nb-40 glass-ceramic, which contains $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystalline phase with a tungsten bronze structure and exhibits the highest dielectric permittivity of 61.81 and the lowest loss factor of 0.032 at 303 K and 10 kHz. The relaxation studies, analyzed through modulus formalism and complex impedance data, show that DC conductivity and relaxation processes are governed by the same mechanism, attributed to ionic conductivity. In contrast to glasses with a single peak in frequency dependence of imaginary part of electrical modulus, $M''(\omega)$, Nb-40 glass-ceramic exhibits two distinct contributions with similar relaxation times. The high-frequency peak indicates bulk ionic conductivity, while the additional low-frequency peak is associated with the grain boundary effect, confirmed by the electrical equivalent circuit (EEC) modelling. The scaling characteristics of permittivity and conductivity spectra, along with the electrical modulus, validate time-temperature superposition and demonstrate a strong correlation with composition and modification of the glass structure upon Nb_2O_5 incorporation.

Keywords: phosphate glasses; glass-ceramics; impedance spectroscopy; dielectric properties; relaxation processes; permittivity scaling; conductivity scaling; modulus formalism

1. Introduction

The increasing energy demands of modern daily life and the rapid progress in the electronics industry have spurred the need for new sustainable and renewable materials suitable for electrical energy storage devices. These devices include solid-state batteries, electrostatic capacitors, electrochemical capacitors, etc. [1–4]. In the quest for efficient energy storage materials, significant focus has been directed towards inorganic materials, with a particular emphasis on oxide glasses and glass-ceramics. These materials possess dense and uniform microstructures with minimal grain boundaries making them highly desirable. Additionally, their compositions can be easily adjusted to achieve optimal properties, such as excellent structural and thermal stability and reliable energy storage performance.

Extensive research has been devoted to exploring niobate-based glass-(ceramic) systems, which show great promise for pulse power devices due to their tunable structure and high permittivity [5–8]. Indeed, Nb_2O_5 is known for its large elec-

tronic polarizability, and the structures of glass-(ceramic) compounds based on Nb_2O_5 are defined by the connectivity between off-centred NbO_6 octahedra. The distortion of these octahedra, resulting from shorter and longer Nb–O distances, offers structural flexibility that can lead to exceptional dielectric properties and the manifestation of ferroelectric behaviour [9]. Moreover, through controlled crystallization of Nb_2O_5 -based glasses, it is possible to achieve the precipitation of ferroelectric crystalline phases with perovskite or tungsten bronze structures, resulting in materials exhibiting a high dielectric constant [10].

Research on the dielectric properties of Nb_2O_5 -containing glass-ceramic systems has primarily focused on exploring various compositions based on the silicate network, such as $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ [11], $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{MO}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) [12], and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ [13], as well as the borate systems, including $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ [14] and $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ [7], and mixed borate-phosphate systems, in particular $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [12]. However, comparat-

✉ Corresponding author: Luka Pavić E-mail: lpavic@irb.hr

© University of Science and Technology Beijing 2024, corrected publication 2025

ively less attention has been given to predominantly phosphate-based glass-(ceramic) systems. Recent studies demonstrate that controlled crystallization of glasses from the $50\text{Na}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ system enables the preparation of glass-ceramics with a predominant fraction of the perovskite phase NaNbO_3 [15]. Notably, the glass-ceramic with the highest Nb_2O_5 content exhibits superior dielectric properties, characterized by a high dielectric constant and a low dielectric loss factor. Besides, the dielectric properties of the perovskite phase NaNbO_3 can be enhanced by mixing it with a glass with a composition $50\text{Na}_2\text{O}-25\text{Nb}_2\text{O}_5-25\text{P}_2\text{O}_5$, resulting in a composite material that serves as a promising dielectric candidate for energy storage capacitor ceramics [16]. Similar investigations were carried out on the glass-(ceramic) system $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ with $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and/or $\text{Ba}_2\text{Na}_4\text{W}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ crystalline phases with a tungsten bronze structure and the perovskite NaNbO_3 phase [17]. The glasses from this system were combined with $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ (BCZT) ceramic [18], which is currently used as a dielectric material in the pulsed power capacitors industry due to its high dielectric permittivity [19]. Through this approach, a composite material that exhibits enhanced energy storage efficiency is developed.

Despite the encouraging findings obtained from the abovementioned investigations, there is a significant research gap in the literature regarding the characterization of the dielectric properties of niobate-phosphate (Nb-P) based glasses and glass-ceramics. Such mixed Nb-P-based glasses and glass-ceramics have been reported to manifest considerable promise for integration within electronic and optoelectronic technologies, as well as for biomedical applications [9]. Furthermore, regardless of solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) being a powerful method for studying dielectric properties of various materials [20], only a few studies have reported investigations of the dielectric permittivity across a wide frequency and temperature range in Nb_2O_5 -based glasses. To the best of our knowledge, the SS-IS investigations of the dielectric permittivity have been reported for glasses from the systems $(30-x)\text{M}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) [21], $34.5\text{A}_2\text{O}-17.2\text{Nb}_2\text{O}_5-13.8\text{WO}_3-20.7\text{P}_2\text{O}_5-13.8\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [22], and $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(70-x)\text{P}_2\text{O}_5$ [23]. The cavity perturbation technique has recently been employed for studying the dielectric permittivity and loss of $x\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-2x)\text{SiO}_2$ glasses [24]. However, these studies represent only a limited subset of the available literature on the topic.

In our previous study, we extensively studied an Nb-P-based glass system with a quaternary composition of $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ and conducted a comprehensive investigation into its thermal, (micro)structural, and electrical properties [25]. SS-IS measurements confirmed the mixed glass former (MGF) effect with the sample containing 20mol% Nb_2O_5 exhibiting the highest electrical conductivity attributed to the optimal interconnection between niobate and phosphate units, which facilitates the transport of Na^+ ions. Since our research group has demonstrated that SS-IS is a powerful method for investigating both

the electrical and dielectric properties of phosphate-based glasses [26–27] and glass-ceramic materials [28–31] and it provides an effective approach for studying dielectric relaxation phenomena, gaining insights into the dielectric loss factor, and distinguishing between bulk and grain boundary components, we decided to investigate the dielectric properties and relaxation phenomena of the aforementioned $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ system.

This study focuses on the comprehensive analysis of the dielectric properties of the given system, encompassing an investigation of the complex permittivity, modulus, and impedance across a wide range of frequencies and temperatures. Through the examination of the permittivity data, the dielectric strength and loss factor are determined, revealing a strong influence of the Nb_2O_5 content on the dielectric properties. The scaling properties of permittivity are examined using the Summerfield scaling procedure, while the scaling properties of conductivity spectra are investigated using the Sidebottom scaling procedure. Relaxation studies are performed using modulus formalism and complex impedance data, and the findings demonstrate a strong correlation between the relaxation processes and DC conductivity. Among the studied samples, the glass-ceramic with 40mol% Nb_2O_5 , which contains the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystalline phase with a tungsten bronze structure [25], exhibits the highest permittivity and the lowest loss factor values. The results of this study thus demonstrate the significant potential of these materials as promising candidates for energy storage applications.

2. Experimental

The glass-forming region (GFR) of the quaternary system $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ has been thoroughly examined using the melt quenching method, and a detailed procedure for preparing the corresponding glass-(ceramic) samples is documented in Ref. [25]. The GFR displayed a relatively wide range, with Nb_2O_5 content extending up to 35mol%, while above the GFR, spontaneous crystallization occurred, resulting in the formation of a partially crystallized (glass-ceramic) sample. It is worth noting that the samples are named according to the Nb_2O_5 content in the composition, where, for instance, Nb-20 glass indicates a sample containing 20mol% of Nb_2O_5 . Furthermore, the aforementioned report includes an examination of diverse properties, such as density, molar volume, thermal behaviour, (micro)structural characteristics, and electrical properties [25]. These properties have been investigated using the following techniques: differential thermal analysis (DTA), powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Raman spectroscopy, infrared attenuated total reflectance spectroscopy (IR-ATR), electron paramagnetic resonance (EPR), and solid-state impedance spectroscopy (SS-IS).

The investigation of the electrical and dielectric properties of the prepared samples was carried out using SS-IS. For electrical and dielectric property measurements, the samples

were prepared as approximately 1 mm thick disks by cutting and polishing annealed samples. Gold electrodes with a diameter of 5.4 mm were then sputtered onto both sides of the disks using the Sputter Coater SC7620. The dielectric and electrical properties were determined by measuring the complex impedance with an impedance analyzer (Novocontrol Alpha-AN Dielectric Spectrometer). These measurements were performed over a wide frequency range spanning from 0.01 Hz to 1 MHz, and within a temperature range of 183 to 523 K. Precise temperature control was maintained with an accuracy of ± 0.20 K.

3. Results and discussion

3.1. Dielectric properties

The frequency dependence of the real and imaginary parts of the complex permittivity, $\varepsilon^*(\omega)$, at different temperatures for Nb-20 glass is shown in Fig. 1, as representative of all the studied samples. The complex permittivity is expressed as a complex number:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_0 \cdot Z^*} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1)$$

where $\varepsilon'(\omega)$ and $\varepsilon''(\omega)$ represent the frequency-dependent real and imaginary parts of the complex permittivity, and $\omega = 2\pi\nu$ represents the angular frequency with ν as the frequency. Capacitance of the empty cell in vacuum is $C_0 = \varepsilon_0 S/d$, where S represents the electrode area, d is the distance between the electrodes, and ε_0 stands for the vacuum permittivity. Frequency dependence of $\varepsilon'(\omega)$, known as a dielectric permittivity,

seen from Fig. 1(a), exhibits two distinct characteristics arising from electrode polarization and bulk permittivity. The effect of electrode polarization is evident by the highest values of $\varepsilon'(\omega)$ observed at the lowest frequencies and the highest temperatures, and it arises due to the sample polarization caused by blocking gold electrodes, which restrict the transfer of mobile Na^+ ions into the external circuit. As the frequency increases, $\varepsilon'(\omega)$ decreases in a step-like manner due to dipole relaxation caused by the alignment of molecular dipoles under the applied field, i.e., rotational diffusion of dipoles in space, and it reaches a value known as the low-frequency plateau or static permittivity, ε_s , which is linked to the polarization processes of long-range hopping of mobile Na^+ ions within the structural network of the glass.

At the highest frequencies and lowest temperatures, $\varepsilon'(\omega)$ achieves a constant value, ε_∞ , due to the fast polarization processes occurring in the glasses under the applied field, as the mobile ions are unable to rotate at a sufficient speed and their oscillation lags behind the applied field. On the other hand, $\varepsilon''(\omega)$ exhibits a decreasing trend with increasing frequency, as depicted in Fig. 1(b), owing to the translational diffusion process, namely, the long-range movement of mobile ions associated with DC conductivity [32]. The values of the $\varepsilon'(\omega)$ measured at 303 K and 10 kHz for the studied glasses (ceramics) are given in Table 1, and they are found to increase with the addition of Nb_2O_5 , with Nb-40 glass-ceramic exhibiting the highest value. The influence of Nb_2O_5 addition will be discussed next through the results of the low-frequency plateau analysis.

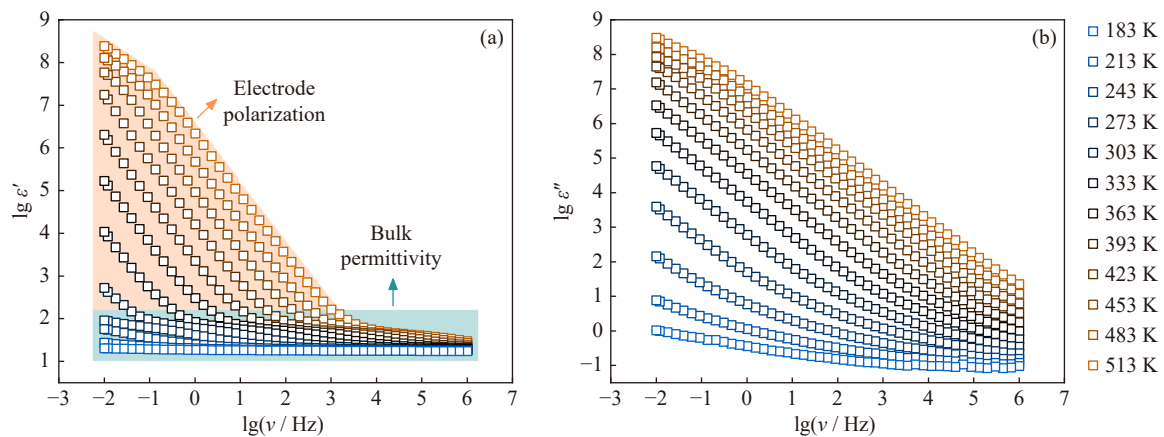


Fig. 1. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the complex permittivity at different temperatures for Nb-20 glass.

Table 1. Real component of permittivity, ε' , and the dielectric strength, $\Delta\varepsilon$, for studied glasses at 303 K along with the relaxation frequencies, $\nu_{M''}$ and $\nu_{Z''}$, and times, $\tau_{M''}$ and $\tau_{Z''}$, determined from the frequency-dependent imaginary parts of modulus, $M''(\omega)$, and impedance, $Z''(\omega)$, and the activation energies for the electrical modulus, $E_{M''}$, and impedance, $E_{Z''}$

Sample	ε'^a	$\Delta\varepsilon$	$\tau_{M''} / \text{s}$	$\nu_{M''} / \text{Hz}$	$E_{M''} / \text{eV}$	$\tau_{Z''} / \text{s}$	$\nu_{Z''} / \text{Hz}$	$E_{Z''} / \text{eV}$	$\tan \delta^a$
Nb-0	13.35	—	1.36×10^{-2}	11.73	0.74	2.04×10^{-2}	7.82	0.73	0.041
Nb-10	17.66	—	6.03×10^{-3}	26.40	0.68	1.36×10^{-2}	11.73	0.69	0.067
Nb-20	20.21	43.46	4.02×10^{-3}	39.60	0.65	9.04×10^{-3}	17.60	0.65	0.070
Nb-30	28.96	64.62	9.04×10^{-3}	17.60	0.65	2.04×10^{-2}	7.82	0.65	0.056
Nb-40	61.81	109.05	4.58×10^{-2}	3.48	0.65	1.03×10^{-1}	1.55	0.65	0.032

Note: ^a at $\nu = 10$ kHz.

In certain glass systems, the low-frequency plateau can be masked as a result of significant electrode polarization, making it impossible to determine the static dielectric constant through experimental data. However, in the samples studied herein, the low-frequency plateau, ε_s , and high-frequency plateau, ε_∞ , are clearly observable. To provide a clearer view of these plateaus, an enlarged representation of the spectra of the real component of permittivity is presented in Fig. 2(a). Since all analyzed samples exhibit a well-defined ε_s , it is pos-

sible to calculate the dielectric strength of relaxation using the equation $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, as proposed by Sidebottom [33–34]. This parameter characterizes the magnitude of bulk polarization, i.e., the polarization of the mobile ions in regards to the fixed glass matrix, and quantifies the rate of permittivity change due to the ionic relaxation. Calculated $\Delta\varepsilon$ values are listed in Table 1, while Fig. 2(b) illustrates the compositional and temperature dependence of $\Delta\varepsilon$ for all samples.

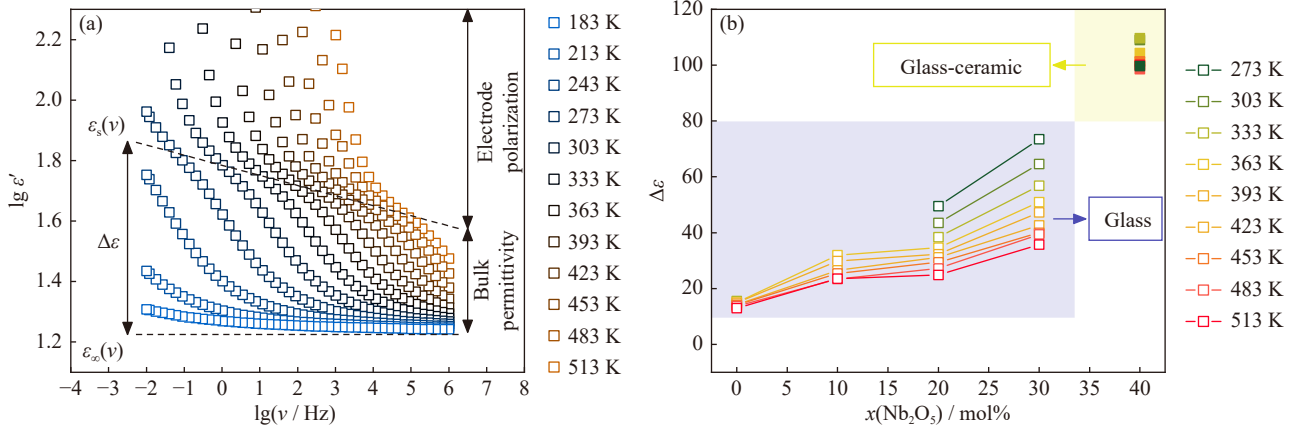


Fig. 2. (a) Enlarged view of frequency dependence of real part of the complex permittivity at different temperatures for Nb-20 glass and (b) compositional and temperature dependence of $\Delta\varepsilon$ for all samples. The lines connecting data points are a guide to the eye.

$\Delta\varepsilon$ exhibits a gentle increase with the addition of Nb_2O_5 up to 20mol%, while further additions result in a significant jump in its values. In general, $\Delta\varepsilon$ is known to be influenced by ion hopping and, consequently, reflects variations in the dynamics of mobile ions that are closely linked to structural modifications of the glass network. It is interesting to note that the observed increasing trend closely resembles the trend observed for Sidebottom length, L , described in our previous work [25]. Indeed, both $\Delta\varepsilon$ and L exhibit an increase in values in region I ($x < 10$), which follows the initial rise in DC conductivity. This increase is attributed to the enhanced mobility of Na^+ ions resulting from the depolymerization of the predominantly phosphate network upon the introduction of Nb_2O_5 . In region II ($10 \leq x \leq 20$), where a mixed Nb–P glass network dominates, both L and $\Delta\varepsilon$ show only small changes as the DC conductivity continues to increase, which is consistent with the constant number density of Na^+ ions, $N_V(\text{Na}^+)$, and highlights the facilitated transport of Na^+ due to the optimal extent of the mixed glass network. However, further addition of Nb_2O_5 above 20mol% ($x \geq 25$, region III) leads to a substantial increase in $\Delta\varepsilon$, despite the decreasing trend in DC conductivity associated with the clustering of NbO_6 octahedra into a rigid 3D network which hampers the transport of Na^+ ions. As previously explained in the case of L , observed behaviour implies distinct ion dynamics on short- and long-range scales. Interestingly, the Nb-40 glass-ceramic exhibits the highest value of $\Delta\varepsilon$, which can be attributed to the significant concentration of highly polarizable Nb^{5+} ions [21,23]. Additionally, the presence of the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystalline phase within the Nb-40 glass-ceramic [25], along with the polarization caused by the accumula-

tion of space charge at the grain boundary interfaces, also contributes to the increase in $\Delta\varepsilon$ [22].

Another significant parameter that can be derived from the permittivity data is the loss factor, $\tan \delta$. It quantifies the phase difference resulting from energy loss within the sample at a specific frequency and is calculated as $\tan \delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega)$. Typically, dielectric losses are considerably lower at high frequencies compared to low frequencies and specific temperatures. This frequency-dependent behaviour of $\tan \delta$ is commonly associated with conduction losses and aligns with the observations made in the glass-(ceramic) samples studied in this research, as demonstrated in Fig. 3. Measured values for all samples at 303 K and 10 kHz are given in Table 1, while the inset in Fig. 3 depicts the compositional dependence of the loss factor. All samples exhibit low values of dielectric loss, with the Nb-40 glass-ceramic displaying the lowest value. Intriguingly, the compositional dependence of $\tan \delta$ closely correlates with the trend in DC conductivity, with Nb-20 glass exhibiting the maximum value, which is associated with its higher conductivity [25]. Based on these findings, it is apparent that $\varepsilon'(\omega)$ and $\tan \delta$ exhibit a significant dependence on the $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio, which is in accordance with previous research [15–16,35]. The increase in dielectric parameters resulting from the addition of Nb_2O_5 could thus be attributed to the favourable structural modifications that provide easy pathways for the movement of charges that contribute to the accumulation of space charge polarization [35].

3.2. Scaling properties

Continuing the analysis, the scaling of permittivity spec-

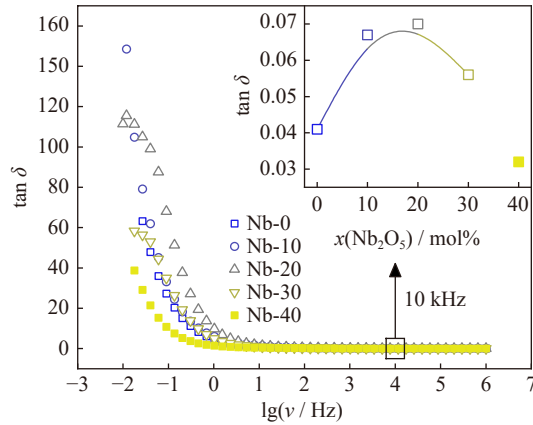


Fig. 3. Frequency dependence of loss factor, $\tan \delta$, for all samples at 303 K. Inset shows compositional dependence of $\tan \delta$ for all samples at 303 K and 10 kHz. The lines connecting data points are a guide to the eye.

tra using the Summerfield scaling method is carried out. In this scaling, the y -axis is scaled by the product $(\epsilon'(v) - \epsilon_\infty)T$ [36], while the x -axis is scaled by the product of $T\sigma_{DC}$, where T represents temperature and σ_{DC} represents DC conductivity. Given that the complex conductivity, $\sigma^*(\omega)$, and complex permittivity, $\epsilon^*(\omega)$, are mutually interrelated [37], and one value can be derived from the other, their spectra are expected to exhibit similar scaling properties. This is confirmed by the successful construction of master curves for all the studied glasses, as demonstrated in Fig. 4(a)–(d). However, it is evident that the shape of individual master curves differs. Just as individual conductivity master curves fail to overlap due to a change in shape [25], for the same reason, individual permittivity master curves cannot be successfully superimposed, see Fig. 4(e). The analysis excludes the Nb-40 sample due to its partial crystallization.

The prominence of ϵ_s varies among the glasses depending on the Nb_2O_5 content. Glasses with Nb_2O_5 content lower than 20mol% exhibit less pronounced ϵ_s , which gradually becomes more prominent as more Nb_2O_5 is added. This effect can be quantitatively described by the parameter $\Delta\epsilon \times T$ derived from the scaled data, see Fig. 4(d), and is associated with the characteristic spatial extent of localized ion motions.

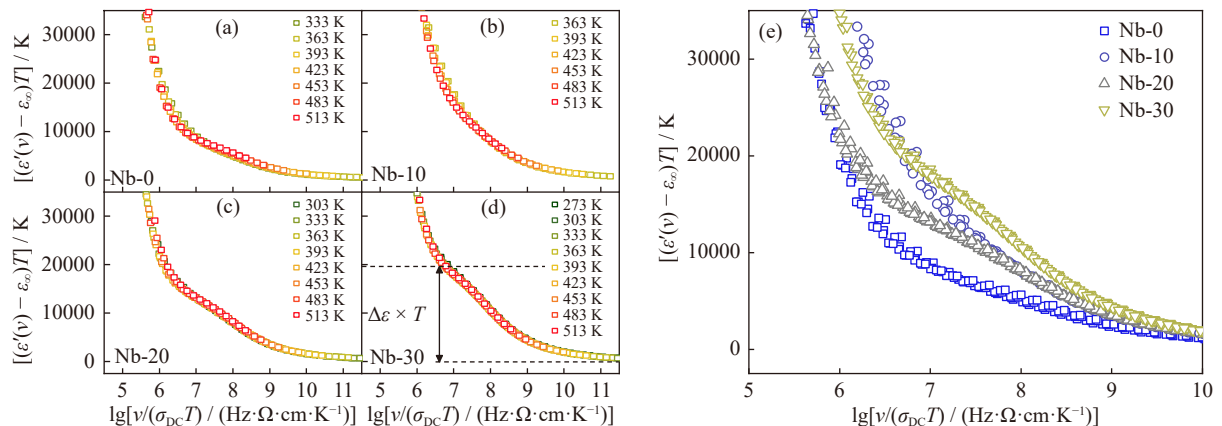


Fig. 4. Individual master curves of permittivity spectra for (a) Nb-0, (b) Nb-10, (c) Nb-20, and (d) Nb-30 glasses obtained using Summerfield scaling procedure and (e) superimposed master curves.

In the glasses studied here, $\Delta\epsilon \times T$ increases with the incorporation of Nb_2O_5 , ranging from 5879 K for Nb-0 glass to 19596 K for Nb-30 glass. For Nb-10 and Nb-20 glasses, these values amount to 11598 and 13023 K, respectively, which align with the relatively small differences observed in ϵ' and $\Delta\epsilon$ values between these two glasses, see Table 1. The increasing trend of $\Delta\epsilon \times T$ follows the same pattern as previously explained for $\Delta\epsilon$, progressively rising for samples with the highest Nb_2O_5 content, indicating strong dependence on both the composition and the degree of modification of the glass structure with Nb_2O_5 . The initial increase in glasses with up to 20mol% Nb_2O_5 contributes to favourable structural modifications, creating multiple channels that enhance ion transport and reduce Na^+ ion trapping, while in samples with the highest Nb_2O_5 content, the highly polarizable Nb^{5+} ions also contribute to this effect, resulting in further growth of $\Delta\epsilon \times T$.

The presence of well-defined ϵ_s allows for expanding our investigation into scaling conductivity spectra. By utilizing the determined values of $\Delta\epsilon$, we can scale conductivity spectra using the Sidebottom procedure [31]. This scaling procedure utilizes two scaling parameters, σ_{DC} and $\Delta\epsilon$, and the expression for Sidebottom scaling is given by the equation $(\sigma'(v, T)/\sigma_{DC}(T)) = F(\epsilon_0 \Delta\epsilon v / \sigma_{DC}(T))$, where σ' represents the real component of conductivity, ϵ_0 denotes the vacuum permittivity, and all other physical quantities retain their conventional interpretations. $\Delta\epsilon$, influenced by charge carrier relaxation, encompasses variations in charge carrier density and also the spatial extent of their diffusion. Therefore, this scaling technique is applicable universally and remains valid when the shape of the conductivity spectrum is independent of temperature.

Applying the Sidebottom scaling procedure results in perfect conductivity master curves for all the samples, providing evidence for the validity of time-temperature superposition (TTS). This observation suggests that the conduction mechanism remains unchanged despite temperature variations, aligning with the successful application of Summerfield scaling in our previous research [25]. However, when attempting to superimpose the individual master curves obtained by the

Sidebottom method in the super-scaling procedure, as depicted in Fig. 5(a), they do not overlap, similar to the case with the master curves obtained by the Summerfield method.

Moreover, the shape of master curves for glasses with $0 \leq x \leq 20$ distinctly varies, see Fig. 5(b), whereas it remains consistent for glasses with $20 \leq x \leq 30$, see Fig. 5(c), just as observed in the case of Summerfield scaling [25]. Since con-

ventional MGF systems do not exhibit a change in the shape of master curves, the findings of our study further contribute to the understanding that a mixed P-TMO network has a more intricate influence on the transport of Na^+ ions, providing different structural energy landscapes for Na^+ conduction pathways. In the following section, relaxation studies using modulus formalism and complex impedance are presented.

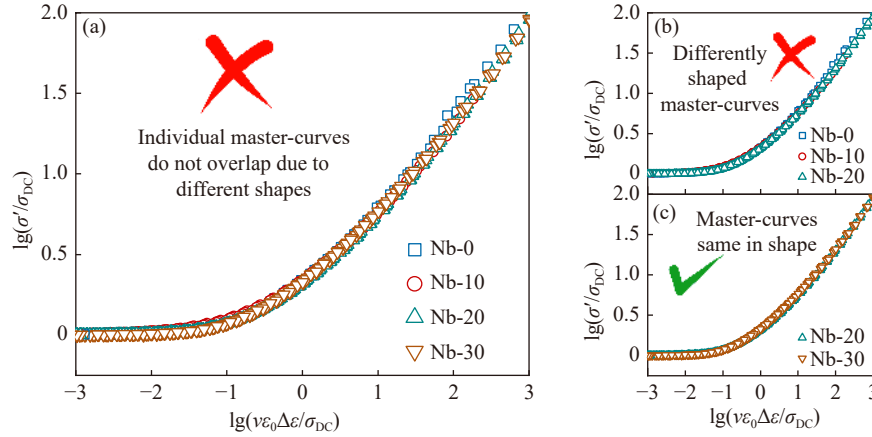


Fig. 5. Construction of (a) super master curve of the conductivity isotherms obtained by applying the Sidebottom scaling procedure for all glasses, (b) differently shaped master curves of Nb-0, Nb-10, and Nb-30 glasses, and (c) master curves of Nb-20 and Nb-30 glasses same in shape.

3.3. Relaxation studies

Returning to the permittivity data, it is important to consider that electrical relaxation processes in glasses can be affected by high capacitance effects, such as electrode polarization. As previously shown in Fig. 1(b), relaxation peaks are not visible in the $\epsilon''(\omega)$ representation, which is consistent with the usual behaviour observed in materials containing mobile ions. Therefore, an alternative approach for analyzing the electrical relaxation behaviour in glasses is to use the electrical modulus model [38]. This model defines modulus, $M^*(\omega)$, as reciprocal of $\epsilon^*(\omega)$:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*(\omega)} = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon'(\omega)^2 + \epsilon''(\omega)^2} + \frac{i\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)^2 + \epsilon''(\omega)^2} = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad (2)$$

Fig. 6 illustrates the frequency-dependent behaviour of the real, $M'(\omega)$, and imaginary, $M''(\omega)$, components of the electrical modulus for Nb-10 glass at different temperatures. While $M'(\omega)$ shows a sigmoidal increasing trend with increasing frequency, eventually reaching a plateau corresponding to the limiting value of M_∞ , the frequency dependence of $M''(\omega)$ is characterized by a distinct maximum that occurs at a specific frequency known as the relaxation frequency, $\nu_{M''}$. With increasing temperature, this maximum shifts towards higher frequencies which indicates the temperature dependence of electrical relaxation. The peak maximum separates two distinct relaxation regions, one located above and the other below it. In the low-frequency region ($\nu < \nu_{M''}$), charge carriers demonstrate enhanced mobility over longer distances. On the other hand, in the higher-frequency

region ($\nu > \nu_{M''}$), the relaxation polarization process occurs, confining charge carriers to potential wells and limiting their mobility to shorter distances. Based on a given value of $\nu_{M''}$, the relaxation time, $\tau_{M''}$, can be calculated as the reciprocal according to the equation $\tau_{M''} = 1/(2\pi\nu_{M''})$. Table 1 provides the corresponding $\tau_{M''}$ values for all samples at 303 K, and their values will be addressed subsequently.

The TTS analysis can also be performed with electrical modulus data to investigate whether the relaxation process remains consistent across the studied compositions and temperature range. In this approach, the normalized imaginary part of the electrical modulus, $M''(\omega)/M''(\omega)_{\max}$, is plotted as a function of $\nu_{M''}/\nu_{M''\max}$. As shown in Fig. 7(a)–(c), the successful construction of master curves is achieved for all the samples, and when superimposed, they collapse into a single super master curve, seen from Fig. 7(a). Nb-40 glass-ceramic is excluded from the super scaling procedure due to the presence of an additional relaxation process, seen from Fig. 7(c).

The super master curve reveals two distinct regions, one below the $M''(\omega)$ peak, where DC conductivity dominates and all data points lie on the curve, and another above the $M''(\omega)$ peak, which corresponds to the decay of the electric field, where ions are confined to potential wells and can move freely within those wells. However, a slight deviation from the super master curve is observed at high frequencies and it could be attributed to the effects of short-time dynamics which involves relaxation movements or adjustments of the glass network influenced by the local structural factors. Similar scaling behaviour has been observed in other glass systems [26], and it may be related to the incorporation of

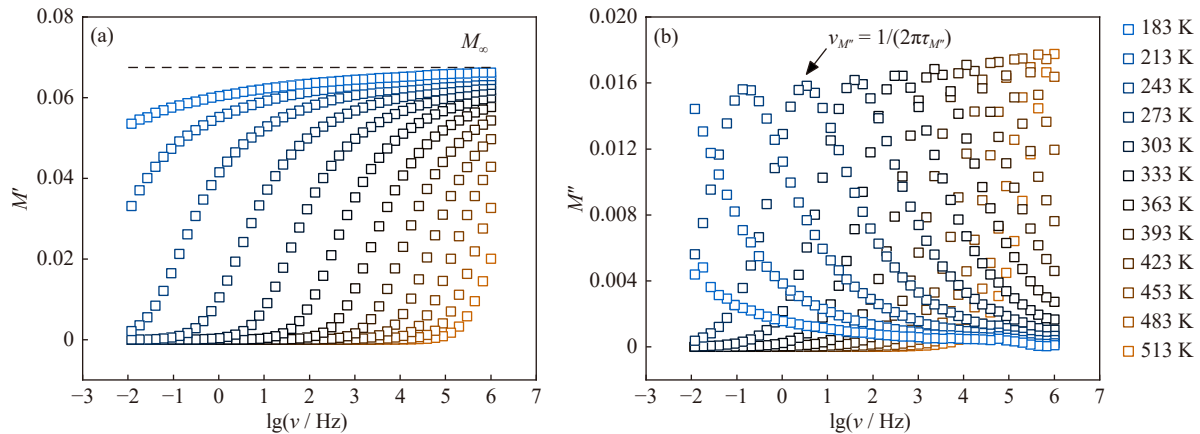


Fig. 6. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of electrical modulus at different temperatures for Nb-10 glass.

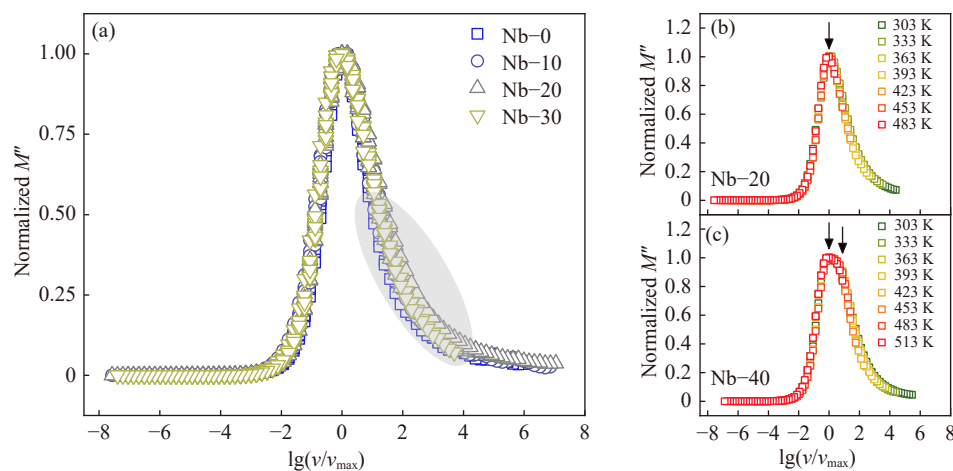


Fig. 7. (a) Superimposed master curves of imaginary part of the electrical modulus for all glasses and comparison of individual master curves for (b) Nb-20 glass as a representative for all glasses and (c) Nb-40 glass-ceramic.

niobate units into the glass network which leads to a more constrained local environment and causes dispersion in the shorter time region. Hence, the deviations observed in the scaled data for these glasses could be attributed to variations in the distribution of relaxation times caused by the presence of structural disorder in the glass network.

The exploration of the relaxation mechanism in all samples also includes the analysis of the imaginary part of impedance, $Z''(\omega)$, seen from Fig. 8(a)–(b). Similar to $M''(\omega)$, $Z''(\omega)$ exhibits a temperature-dependent maximum at a specific frequency, and its reciprocal value represents the time required for dipole reorientation. However, unlike the electrical modulus, which is dominated by processes exhibiting the lowest capacitance values, the frequency dependence of $Z''(\omega)$ showcases processes exhibiting the highest resistance values. By examining the maximum of $Z''(\omega)$, the relaxation times, $\tau_{Z''}$, at various temperatures can be calculated using equation $\tau_{Z''} = 1/(2\pi\nu_{Z''})$ and obtained values are presented in Table 1.

Furthermore, to investigate whether the observed maxima in the frequency dependence curves of $M''(\omega)$ and $Z''(\omega)$ correspond to the same relaxation process, the curves are normalized, as presented in Fig. 8(a) and (b). Indeed, the maxima of both $M''(\omega)$ and $Z''(\omega)$ curves are closely aligned for

all glasses, seen from Fig. 8(a), yet they do not entirely overlap, indicating a distribution of relaxation times and contributions from both localized and long-range relaxation processes. Comparing the extracted values of $\nu_{M''}$ and $\nu_{Z''}$, as well as $\tau_{M''}$ and $\tau_{Z''}$, seen from Table 1, it is found that the values are similar and exhibit equal non-monotonic trends, with relaxation frequencies reaching a maximum for Nb-20 glass, whereas relaxation times show a minimum for Nb-20 glass, regardless of whether they are obtained from the maxima of $M''(\omega)$ or $Z''(\omega)$. This suggests that the observed phenomenon represents the same underlying process.

In contrast to glasses from this study, Nb-40 glass-ceramic is a heterogeneous system composed of uniformly distributed crystalline grains within a glassy matrix [25] and thus shows different results. As mentioned earlier, the frequency dependence of $M''(\omega)$ for Nb-40 reveals contributions from two relaxation processes whose maxima overlap due to similar relaxation frequencies, whereas $Z''(\omega)$ exhibits a single maximum which closely aligns with the first of the two maxima in the $M''(\omega)$ curve, seen from Fig. 8(b). Since $Z''(\omega)$ highlights processes characterized by the highest resistance values, the presence of only one maximum in $Z''(\omega)$ indicates that the dominant process occurring at a lower frequency exhibits higher resistance values compared to the

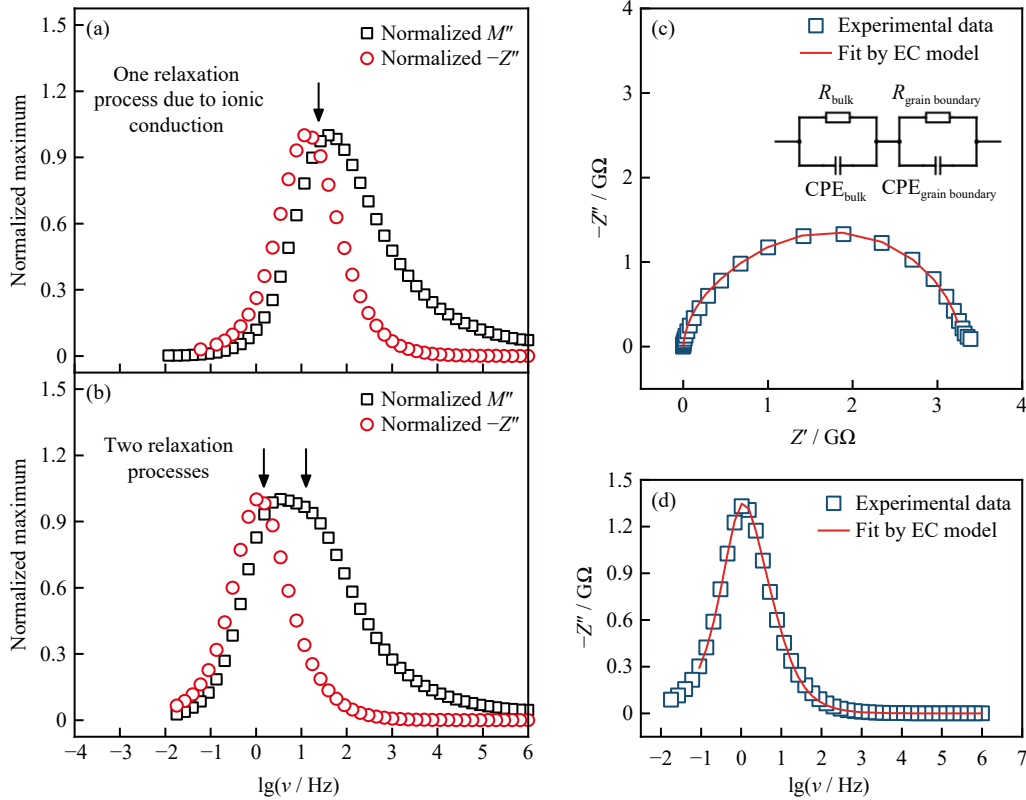


Fig. 8. Frequency dependence of normalized M'' and Z'' curves for (a) Nb-20 glass and (b) Nb-40 glass-ceramic, and equivalent circuit modelling of (c) complex impedance and (d) frequency dependence of $Z''(\omega)$ at 303 K for Nb-40 glass-ceramic.

process observed at a higher frequency and as a result, the latter is masked. Considering the substantial amount of the crystalline $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ (33wt%) in Nb-40 glass-ceramic [25], the low-frequency contribution is likely due to the grain boundary, while the higher-frequency process is attributed to the bulk response, as confirmed by the electrical equivalent circuit (EEC) modelling. The EEC used to represent the bulk and grain boundary phenomena in Nb-40 glass-ceramic consists of two parallel combinations of the resistor (R) and a constant phase element (CPE). As illustrated in Fig. 8(c) and (d), the experimental data show excellent agreement with the theoretical curves. The obtained capacitance values for both relaxation processes fall within the range of 10^{-11} F and are associated with significant bulk fraction and grain boundaries [28–30,39]. On the other hand, the resistance values of the bulk and the grain boundary differ by an order of magnitude, with the resistance of the grain boundary contribution being on the order of 10^9 , which is consistent with the results of relaxation studies.

Back to the values of relaxation frequencies and times determined from $M''(\omega)$ and $Z''(\omega)$, by examining the slope of the logarithm of $\nu_{M''}$ and $\nu_{Z''}$ plotted against $1000/T$, it is possible to determine the activation energies for the electrical modulus, $E_{M''}$, and impedance, $E_{Z''}$. It is interesting to compare the obtained activation energy values with the activation energy for DC conduction, E_{DC} , from our previous work [25]. As depicted in Fig. 9(a), these values show a remarkable similarity, confirming the agreement between the relaxation processes and DC conductivity.

This behaviour provides further confirmation of the existence of a single conduction mechanism, where the same activation energies are associated with the same relaxation process. What's more, the compositional dependence of relaxation frequencies, seen from Fig. 9(b), clearly reflects the non-monotonic trend observed in DC conductivity [25], with the highest value corresponding to Nb-20 glass. Consequently, this glass sample exhibits the lowest relaxation time, seen from Fig. 9(c), which results in the highest conductivity among the glasses studied. Additionally, the activation energies corresponding to the relaxation processes attributed to bulk and grain boundary contributions in Nb-40 glass-ceramics are found to be equal based on the analysis of modulus data.

To visualize the observed relaxation process, it is interesting to compare the electrical modulus and conductivity spectra at a given temperature, as shown in Fig. 10. It can be observed that all glasses exhibit a single relaxation process, which is manifested as a peak in $M''(\omega)$, and it coincides with the onset of dispersion in the conductivity spectrum. The position of the peak maximum in $M''(\omega)$ corresponds to the inflection point in the frequency dependence of $M'(\omega)$, and the intersection of the two curves at the point of maximum corresponds to the characteristic relaxation frequency $\nu_{M''}$. While glasses show only one peak due to bulk ionic conduction, the conductivity spectrum and frequency dependence of $M''(\omega)$ of Nb-40 glass-ceramic reveal two contributions, with the additional low-frequency peak corresponding to the contribution of the grain boundary.

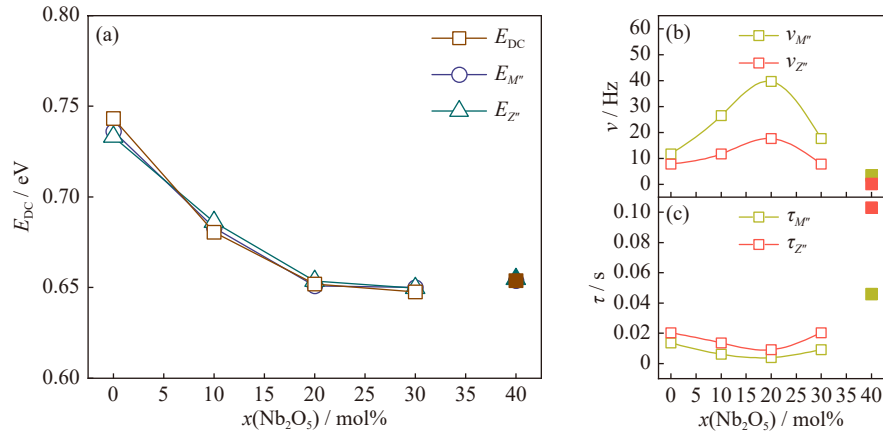


Fig. 9. (a) Comparison of activation energies for σ_{DC} , M'' , and Z'' and compositional dependence of (b) relaxation frequencies and (c) relaxation times determined from the maxima of M'' and Z'' for all samples. The lines connecting data points are a guide to the eye.

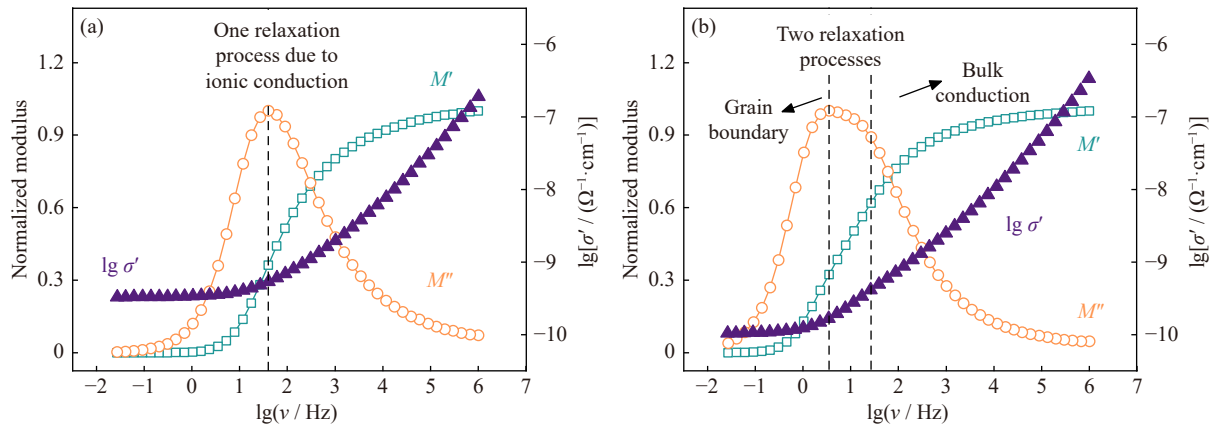


Fig. 10. Comparison of frequency dependences of $M'(\omega)$, $M''(\omega)$, and $\sigma'(\omega)$ at 303 K for (a) Nb-20 glass and (b) Nb-40 glass-ceramic.

4. Conclusion

This study elucidates the influence of structural modifications arising from the substitution of P_2O_5 with Nb_2O_5 on the dielectric properties and relaxation processes in the quaternary MGF glass-(ceramic) series $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0-40$, mol%). Our findings reveal that the dielectric parameters, including the dielectric permittivity, dielectric strength, and dielectric loss, exhibit a strong dependence on the Nb_2O_5 content, as determined from the frequency and temperature-dependent complex permittivity data. The dielectric properties are influenced by the MGF effect in a similar manner as it affects the previously reported conductivity of the studied system. This relationship is particularly evident in the compositional dependence of the dielectric strength, which is influenced by ion hopping and reflects changes in the dynamics of mobile ions associated with structural modifications of the glass network. Similar to the observed trend in DC conductivity, the variation in dielectric strength also shows an initial increase in region I ($x < 10$) attributed to the enhanced mobility of Na^+ ions resulting from the depolymerization of the predominantly phosphate network, which is induced by the addition of Nb_2O_5 . Furthermore, in the region II of a mixed dominant Nb-P glass network ($10 \leq x \leq 20$), the variation in dielectric

strength exhibits minimal changes, which is consistent with the constant number density of Na^+ ions and indicates that the mixed glass network efficiently facilitates the transport of Na^+ ions. However, in the region III of a predominantly niobate network ($x \geq 25$), the influence of the highly polarizable nature of Nb^{5+} ions prevails over the dielectric strength, and it continues to increase with an increase in the Nb_2O_5 content. Nb-40 glass-ceramic exhibits the highest dielectric strength and the lowest loss factor, which is attributed to two factors: the large polarizability of Nb^{5+} ions and the polarization resulting from the accumulation of space charge at the grain boundary interfaces. The relaxation studies, conducted through the analysis of modulus formalism and complex impedance data, indicate that the DC conductivity and relaxation processes are associated with the same underlying relaxation mechanism, which is attributed to ionic conductivity. Unlike glasses that show only one peak resulting from DC conductivity, the conductivity spectra and frequency dependence of $M''(\omega)$ in Nb-40 glass-ceramic reveal two distinct contributions with similar relaxation times. The high-frequency peak corresponds to ionic conductivity in the bulk component, while the additional low-frequency peak corresponds to the contribution from the grain boundary, as confirmed by EEC modelling. The scaling characteristics observed in the permittivity and conductivity spectra, along

with the electrical modulus, confirm the applicability of time-temperature superposition and unveil a strong correlation with both the composition and the degree of modification of the glass structure upon Nb₂O₅ incorporation.

Acknowledgements

This work was supported by the Croatian Science Foundation, POLAR-ION-GLASS project IP-2018-01-5425 and project DOK-2021-02-9665. The authors also thank for the donation from the Croatian Academy of Science and Arts (HAZU) 2022.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no known competing financial/commercial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] Q.B. Yuan, M. Chen, S.L. Zhan, Y.X. Li, Y. Lin, and H.B. Yang, Ceramic-based dielectrics for electrostatic energy storage applications: Fundamental aspects, recent progress, and remaining challenges, *Chem. Eng. J.*, 446(2022), art. No. 136315.
- [2] Z.H. Yao, Z. Song, H. Hao, et al., Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances, *Adv. Mater.*, 29(2017), No. 20, art. No. 1601727.
- [3] A. Smirnova, A. Numan-Al-Mobin, and Inamuddin, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Solid-State Energy Storage - A Path to Environmental Sustainability*, Elsevier, Amsterdam, 2023.
- [4] S. Gandi, V.S.C.S. Vaddadi, S.S.S. Panda, et al., Recent progress in the development of glass and glass-ceramic cathode/solid electrolyte materials for next-generation high capacity all-solid-state sodium-ion batteries: A review, *J. Power Sources*, 521(2022), art. No. 230930.
- [5] C. Chen, Y.X. Zheng, and B. Li, Achieving ultrafast discharge speed and excellent energy storage efficiency in environmentally friendly niobate-based glass ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 42(2022), No. 15, p. 6977.
- [6] T.T. Fu, S.F. Xie, C.S. Liu, H.R. Bai, B. Shen, and J.W. Zhai, High discharge energy density and ultralow dielectric loss in alkali-free niobate-based glass-ceramics by composition optimization, *Scripta Mater.*, 221(2022), art. No. 114993.
- [7] F. Luo, Y.Y. Qin, F. Shang, and G.H. Chen, Crystallization temperature dependence of structure, electrical and energy storage properties in BaO–Na₂O–Nb₂O₅–Al₂O₃–B₂O₃ glass ceramics, *Ceram. Int.*, 48(2022), No. 20, p. 30661.
- [8] C.S. Liu, S.F. Xie, K.K. Chen, B.J. Song, B. Shen, and J.W. Zhai, High breakdown strength and enhanced energy storage performance of niobate-based glass-ceramics via glass phase structure optimization, *Ceram. Int.*, 47(2021), No. 22, p. 31229.
- [9] T. Komatsu, T. Honma, T. Tasheva, and V. Dimitrov, Structural role of Nb₂O₅ in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: A review, *J. Non-Cryst. Solids*, 581(2022), art. No. 121414.
- [10] S.J. Wang, J. Tian, K. Yang, J.R. Liu, J.W. Zhai, and B. Shen, Crystallization kinetics behavior and dielectric energy storage properties of strontium potassium niobate glass-ceramics with different nucleating agents, *Ceram. Int.*, 44(2018), No. 7, p. 8528.
- [11] M.P.F. Graça, M.G.F. da Silva, A.S.B. Sombra, and M.A. Valente, Electric and dielectric properties of a SiO₂–Na₂O–Nb₂O₅ glass subject to a controlled heat-treatment process, *Physica B*, 396(2007), No. 1-2, p. 62.
- [12] X. Peng, Y.P. Pu, Z.X. Sun, et al., Achieving high electrical homogeneity in (Na₂O, K₂O)–Nb₂O₅–SiO₂–MO (M = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) glass-ceramics for energy storage by composition design, *Composites Part B*, 260(2023), art. No. 110765.
- [13] X.Y. Liu, K. Zhao, and H. Jiao, Stabilizing the anti-ferroelectric phase in NaO–Nb₂O₅–CaO–B₂O₃–SiO₂–ZrO₂ glass-ceramics using the modification of K⁺ ion, *Ceram. Int.*, 49(2023), No. 12, p. 21078.
- [14] M.P.F. Graça, M.G.F. da Silva, and M.A. Valente, NaNbO₃ crystals dispersed in a B₂O₃ glass matrix –Structural characteristics versus electrical and dielectrical properties, *Solid State Sci.*, 11(2009), No. 2, p. 570.
- [15] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, M. Naji, and A. El Bouari, Structure, dielectric, and energy storage behaviors of the lossy glass-ceramics obtained from Na₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glassy-system, *Phase Transitions*, 94(2021), No. 9, p. 634.
- [16] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, and A. El Bouari, Effect of the Na₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glass additive on the structure, dielectric and energy storage performances of sodium niobate ceramics, *Heliyon*, 7(2021), No. 5, art. No. e07113.
- [17] A. Ihyadn, A. Lahmar, D. Mezzane, et al., Structural, electrical and energy storage properties of BaO–Na₂O–Nb₂O₅–WO₃–P₂O₅ glass-ceramics system, *Mater. Res. Express*, 6(2019), No. 11, art. No. 115203.
- [18] A. Ihyadn, S. Merselmiz, D. Mezzane, et al., Dielectric and energy storage properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.90}O₃ ceramics with BaO–Na₂O–Nb₂O₅–WO₃–P₂O₅ glass addition, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 34(2023), No. 12, art. No. 1051.
- [19] M. Maraj, W.W. Wei, B.L. Peng, and W.H. Sun, Dielectric and energy storage properties of Ba_(1-x)Ca_xZr_yTi_(1-y)O₃ (BCZT): A review, *Materials*, 12(2019), No. 21, art. No. 3641.
- [20] L. Zhang, Y.P. Pu, and M. Chen, Complex impedance spectroscopy for capacitive energy-storage ceramics: A review and prospects, *Mater. Today Chem.*, 28(2023), art. No. 101353.
- [21] S. Sanghi, A. Sheoran, A. Agarwal, and S. Khasa, Conductivity and dielectric relaxation in niobium alkali borate glasses, *Physica B*, 405(2010), No. 24, p. 4919.
- [22] M.P.F. Graça, B.M.G. Melo, P.R. Prezas, M.A. Valente, F.N.A. Freire, and L. Bih, Electrical and dielectric analysis of phosphate based glasses doped with alkali oxides, *Mater. Des.*, 86(2015), p. 427.
- [23] Y. Attafi and S.Q. Liu, Conductivity and dielectric properties of Na₂O–K₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glasses with varying amounts of Nb₂O₅, *J. Non-Cryst. Solids*, 447(2016), p. 74.
- [24] K.S. Gerace, M.T. Lanagan, and J.C. Mauro, Dielectric polarizability of SiO₂ in niobosilicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 106(2023), No. 8, p. 4546.
- [25] S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, et al., Tailoring structure for improved sodium mobility and electrical properties in V₂O₅–Nb₂O₅–P₂O₅ glass(es)-(ceramics), *J. Phys. Chem. Solids*, 181(2023), art. No. 111461.
- [26] A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, H. Blažanović, P. Mošner, M. Vorokhta, and L. Koudelka, Influence of germanium oxide addition on the electrical properties of Li₂O–B₂O₃–P₂O₅ glasses, *J. Power Sources*, 242(2013), p. 91.
- [27] V. Prasad, L. Pavić, A. Moguš-Milanković, et al., Influence of silver ion concentration on dielectric characteristics of Li₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glasses, *J. Alloys Compd.*, 773(2019), p. 654.
- [28] L. Pavić, Ž. Skoko, A. Gajović, D.S. Su, and A. Moguš-Milanković, Electrical transport in iron phosphate glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids*, 502(2018), p. 44.
- [29] L. Pavić, K. Sklepić, Ž. Skoko, et al., Ionic conductivity of lith-

- ium germanium phosphate glass-ceramics, *J. Phys. Chem. C*, 123(2019), No. 38, p. 23312.
- [30] L. Pavić, J. Nikolić, M.P.F. Graça, *et al.*, Effect of controlled crystallization on polaronic transport in phosphate-based glass-ceramics, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 11(2020), No. 1, p. 97.
- [31] A. Bafti, S. Kubuki, H. Ertap, *et al.*, Electrical transport in iron phosphate-based glass-(ceramics): Insights into the role of B_2O_3 and HfO_2 from model-free scaling procedures, *Nanomaterials*, 12(2022), No. 4, art. No. 639.
- [32] F. Kremer and A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin, Heidelberg, 2003.
- [33] D.L. Sidebottom, Universal approach for scaling the ac conductivity in ionic glasses, *Phys. Rev. Lett.*, 82(1999), No. 18, p. 3653.
- [34] D.L. Sidebottom, B. Roling, and K. Funke, Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties, *Phys. Rev. B*, 63(2000), No. 2, art. No. 024301.
- [35] N.K. Mohan, M.R. Reddy, C.K. Jayasankar, and N. Veeraiah, Spectroscopic and dielectric studies on MnO doped $PbO-Nb_2O_5-P_2O_5$ glass system, *J. Alloys Compd.*, 458(2008), No. 1-2, p. 66.
- [36] B. Roling, Scaling properties of the conductivity spectra of glasses and supercooled melts, *Solid State Ionics*, 105(1998), No. 1-4, p. 185.
- [37] M. Bakry and L. Klinkenbusch, Using the Kramers-Kronig transforms to retrieve the conductivity from the effective complex permittivity, *Adv. Radio Sci.*, 16(2018), p. 23.
- [38] P.B. Macedo, C.T. Moynihan, and R. Bose, Role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors, *Phys. Chem. Glasses*, 13(1972), No. 6, p. 171.
- [39] D.C. Sinclair, Characterization of electro-materials using ac impedance spectroscopy, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 34(1995), No. 2, p. 55.



Article

Exploring the Effect of V_2O_5 and Nb_2O_5 Content on the Structural, Thermal, and Electrical Characteristics of Sodium Phosphate Glasses and Glass–Ceramics

Sara Marijan ¹, Teodoro Klaser ¹, Marija Mirosavljević ¹, Petr Mošner ² , Ladislav Koudelka ², Željko Skoko ³ , Jana Pisk ⁴ and Luka Pavić ^{1,*}

¹ Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia; smarijan@irb.hr (S.M.); tklaser@irb.hr (T.K.); mmirosav@irb.hr (M.M.)

² Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 53210 Pardubice, Czech Republic; petr.mosner@upce.cz (P.M.); ladislav.koudelka@upce.cz (L.K.)

³ Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička 32, 10000 Zagreb, Croatia; zskoko@phy.hr

⁴ Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia; jana.pisk@chem.pmf.hr

* Correspondence: lpavic@irb.hr

Abstract: Na-V-P-Nb-based materials have gained substantial recognition as cathode materials in high-rate sodium-ion batteries due to their unique properties and compositions, comprising both alkali and transition metal ions, which allow them to exhibit a mixed ionic–polaronic conduction mechanism. In this study, the impact of introducing two transition metal oxides, V_2O_5 and Nb_2O_5 , on the thermal, (micro)structural, and electrical properties of the $35Na_2O-25V_2O_5-(40-x)P_2O_5-xNb_2O_5$ system is examined. The starting glass shows the highest values of DC conductivity, σ_{DC} , reaching $1.45 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 303 K, along with a glass transition temperature, T_g , of 371 °C. The incorporation of Nb_2O_5 influences both σ_{DC} and T_g , resulting in non-linear trends, with the lowest values observed for the glass with $x = 20$ mol%. Electron paramagnetic resonance measurements and vibrational spectroscopy results suggest that the observed non-monotonic trend in σ_{DC} arises from a diminishing contribution of polaronic conductivity due to the decrease in the relative number of V^{4+} ions and the introduction of Nb_2O_5 , which disrupts the predominantly mixed vanadate–phosphate network within the starting glasses, consequently impeding polaronic transport. The mechanism of electrical transport is investigated using the model-free Summerfield scaling procedure, revealing the presence of mixed ionic–polaronic conductivity in glasses where $x < 10$ mol%, whereas for $x \geq 10$ mol%, the ionic conductivity mechanism becomes prominent. To assess the impact of the V_2O_5 content on the electrical transport mechanism, a comparative analysis of two analogue series with varying V_2O_5 content (10 and 25 mol%) is conducted to evaluate the extent of its polaronic contribution.

Keywords: phosphate glasses; phosphate glass–ceramics; (micro)structure–property relationship; PXRD; SEM-EDS; EPR; vibrational spectroscopy; impedance spectroscopy; electrical properties



Citation: Marijan, S.; Klaser, T.; Mirosavljević, M.; Mošner, P.; Koudelka, L.; Skoko, Ž.; Pisk, J.; Pavić, L. Exploring the Effect of V_2O_5 and Nb_2O_5 Content on the Structural, Thermal, and Electrical Characteristics of Sodium Phosphate Glasses and Glass–Ceramics. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 3005. <https://doi.org/10.3390/ijms25053005>

Academic Editor: Andrzej Grzybowski

Received: 16 February 2024

Revised: 28 February 2024

Accepted: 1 March 2024

Published: 5 March 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The rapid progression of battery technology is reshaping the landscape of energy storage, wherein sodium-ion batteries (SIBs) are emerging as a promising alternative to their lithium-ion counterparts. This shift is attributed to the cost-effectiveness, abundance, and widespread availability of sodium compared with lithium [1,2]. Despite the lower energy density resulting from sodium's heavier mass, SIBs are being explored for grid-level applications where cost considerations take precedence over ultra-high energy density demands. In this context, a critical factor influencing the performance of SIBs is the cathode

material [1,2]. The strategic design and development of such material, capable of delivering high capacity and voltage while maintaining electrochemical, thermal, and mechanical stability, significantly contribute to enhancing the energy density of the battery.

In the exploration of diverse cathode materials, particular emphasis is placed on systems incorporating both sodium and transition metal (TM) ions, such as V, Mn, Fe, Co, and Ni, among others. These combinations yield a range of materials, such as those with a 2D layered transition metal oxide (TMO) structure (e.g., NaCoO_2 , $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) or polyanionic compounds featuring a 3D structure (e.g., NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) capable of hosting and releasing Na^+ ions [1,2]. An additional advantage of Na–TM systems is their potential to exhibit mixed ionic–electronic conductivity, wherein the electronic contribution relies on the existence of a $\text{TM}^{n+}/\text{TM}^{(n+1)+}$ redox pair, adhering to the principles of the small polaron hopping (SPH) theory [3]. Each of the two contributions plays a significant role, with the redox centres facilitating charge transfer during the processes of Na^+ intercalation/deintercalation and the ionic contribution promoting faster diffusion of Na^+ ions [4].

Among the aforementioned cathode materials, NASICON-structured compounds stand out for their outstanding electrochemical performance, structural stability, and high ionic conductivity [4,5]. Particularly noteworthy are those derived from the Na–V–P-based system, such as $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, which exhibits conductivity on the order of $\sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 298 K [6]. Nevertheless, its rate performance is significantly impeded by the intrinsic limitation of low electronic conductivity. Various strategies have been devised to tackle this challenge. Notably, doping with ions like Ni^{2+} [7], Nb^{5+} [8–10], Mo^{6+} [11], and W^{6+} [12] has emerged as an effective approach. This technique aids in the formation of V mixed valence states, thereby enhancing electronic conductivity. Furthermore, the partial substitution of Na and/or V with ions possessing larger radii can further promote Na^+ mobility by expanding the migration channels for Na^+ . The addition of Nb^{5+} ions has proven particularly effective, markedly enhancing the intrinsic electronic conductivity and Na^+ mobility in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, thereby reducing electrode polarization and enhancing rate capability [8–10].

In addition to Na–V–P crystalline materials, their glassy and glass–ceramic counterparts play a prominent role in the research and development of cathode materials. Noteworthy for their unique properties, these materials exhibit characteristics such as the absence of grain boundaries, isotropic conductivity, and exceptional compositional flexibility [13,14]. Moreover, Na–V–P glass and glass–ceramic systems provide an additional advantage with their capability to control the mechanism of electrical conductivity via straightforward adjustments in composition [15,16]. Specifically, research into the electrical properties of the ternary A–V–P system ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) revealed that the conductivity mechanism varies with the ratio $r = [\text{A}_2\text{O}]/([\text{V}_2\text{O}_5] + [\text{P}_2\text{O}_5])$ [17–21]. Glasses featuring smaller r values demonstrate the highest conductivity and a predominantly polaronic mechanism, while those with higher r values tend to be predominantly ionic conductors and those in between display mixed ionic–electronic (polaronic) conductivity.

Building upon the aforementioned discoveries regarding both crystalline and glassy Na–V–P-based materials, and drawing on our proficiency in exploring the electrical properties of diverse alkali–TMO-containing phosphate-based systems manifesting distinct electrical conductivity mechanisms (ionic [22], polaronic [23], mixed ionic–polaronic [24–26]), we extended our research scope to encompass Na–V–P-based glass–(ceramic) systems incorporating Nb_2O_5 . In our prior research, we examined the influence of Nb_2O_5 addition on the thermal, (micro)structural, and electrical characteristics of $35\text{Na}_2\text{O}-10\text{V}_2\text{O}_5-(55-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0-40$, mol%) glass and glass–ceramic series [27]. Solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) measurements unveiled a purely ionic mechanism of electrical conductivity, despite the presence of 10 mol% of V_2O_5 . Non-monotonic trends observed in DC conductivity and activation energy were ascribed to the facilitating effect of Nb_2O_5 on Na^+ ion transport, indicating the mixed glass former effect (MGFE). Furthermore, it has been shown that this series mirrors the behaviour demonstrated by the majority of A–P–Nb

(A = Li [28], Na [29–33], K [34]) glass and glass–ceramic systems, where the addition of Nb₂O₅ enhances both the thermal and electrical properties.

To further elucidate the impact of V₂O₅ content on the observed trends resulting from the gradual substitution of P₂O₅ with Nb₂O₅ in Na–V–P-based systems, we decided to investigate 35Na₂O–25V₂O₅–(40 – *x*)P₂O₅ – *x*Nb₂O₅ (*x* = 0–35, mol%) glass and glass–ceramic series with higher V₂O₅ content. This study investigates the impact of introducing V₂O₅ and Nb₂O₅ on the glass-forming region along with the thermal, (micro)structural, and electrical properties of the given system. SS-IS reveals the initial glass as the optimal sample, showcasing the highest DC conductivity, σ_{DC} ($1.45 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 303 K), and glass transition temperature, T_g (371 °C). The incorporation of Nb₂O₅ gives rise to non-monotonic trends in both σ_{DC} and T_g , with the lowest values at *x* = 20 mol%. Insights from vibrational spectroscopy indicate that these trends originate from the disruption of the mixed vanadate–phosphate network upon the addition of Nb₂O₅, thereby impeding polaronic transport. Using the model-free Summerfield scaling procedure, mixed ionic–polaronic conductivity is observed for *x* < 10 mol%, while for *x* ≥ 10 mol%, ionic conductivity prevails. A comparative analysis of two analogue Na–Nb–P series, with 10 mol% V₂O₅ [27] and 25 mol% V₂O₅, evaluates the impact of V₂O₅ content on the electrical transport mechanism and the extent of its polaronic contribution.

2. Results and Discussion

The glass-forming region (GFR) in the quaternary system 35Na₂O–25V₂O₅–(40 – *x*)P₂O₅ – *x*Nb₂O₅ (25V series) is observed to be relatively wide, incorporating Nb₂O₅ up to 25 mol%. Beyond the GFR, spontaneous crystallization occurs, leading to the formation of partially crystallized (glass–ceramic) samples, 25V–30Nb and 25V–35Nb. Table 1 presents the batch compositions of the prepared glasses and glass–ceramics, accompanied by selected physical properties.

Table 1. Batch composition and selected properties for all glass and glass–ceramic samples.

Sample	<i>x</i> (mol%)				O/P	<i>P</i> (g cm ^{−3})	<i>V_M</i> (cm ³ mol ^{−1})	<i>T_g</i> (°C)	<i>T_c</i> (°C)	<i>T_c – T_g</i> (°C)
	Na ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅						
25V–0Nb	35	25	40	0	4.50	2.97	41.69	371	450	79
25V–5Nb	35	25	35	5	5.14	3.00	43.31	348	439	91
25V–10Nb	35	25	30	10	6.00	3.10	43.94	340	434	94
25V–15Nb	35	25	25	15	7.20	3.16	45.12	334	444	110
25V–20Nb	35	25	20	20	9.00	3.23	46.00	338	450	112
25V–25Nb	35	25	15	25	12.00	3.38	45.78	355	468	113
25V–30Nb	35	25	10	30	–	3.50	–	230	357	127
25V–35Nb	35	25	5	35	–	3.61	–	201	284	83

2.1. General Properties and Thermal Behaviour

The density, ρ , of the samples demonstrates an increasing trend with the addition of Nb₂O₅; see Figure 1a. Interestingly, the molar volume, V_M , exhibits a non-monotonic pattern as the content of Nb₂O₅ increases, reaching its peak for glass at 25V–20Nb; see Figure 1a. This observed behaviour is surprising, given that V_M typically follows the opposite trend to that of ρ [29–34]. Changes in ρ and V_M are commonly attributed to two factors: (i) the difference in molar masses—Nb₂O₅ (265.81 g/mol) having a greater molar mass than P₂O₅ (141.943 g/mol) and (ii) the difference in bond strengths—Nb–O bond being stronger (772 kJ/mol [35]) compared to the P–O bond (599 kJ/mol [35]). While these factors straightforwardly account for the increasing trend in ρ , comprehending the unconventional V_M trend is more intricate. This phenomenon can be explained as a result of incorporating Nb₂O₅ in the form of voluminous octahedral NbO₆ structural units [36], which disrupt the initially compact mixed vanadate–phosphate (V–P) network, where vanadate and phosphate units are mutually interconnected via V–O–P bonds. This transformation leads to a more “open” network, as indicated by the rising V_M values.

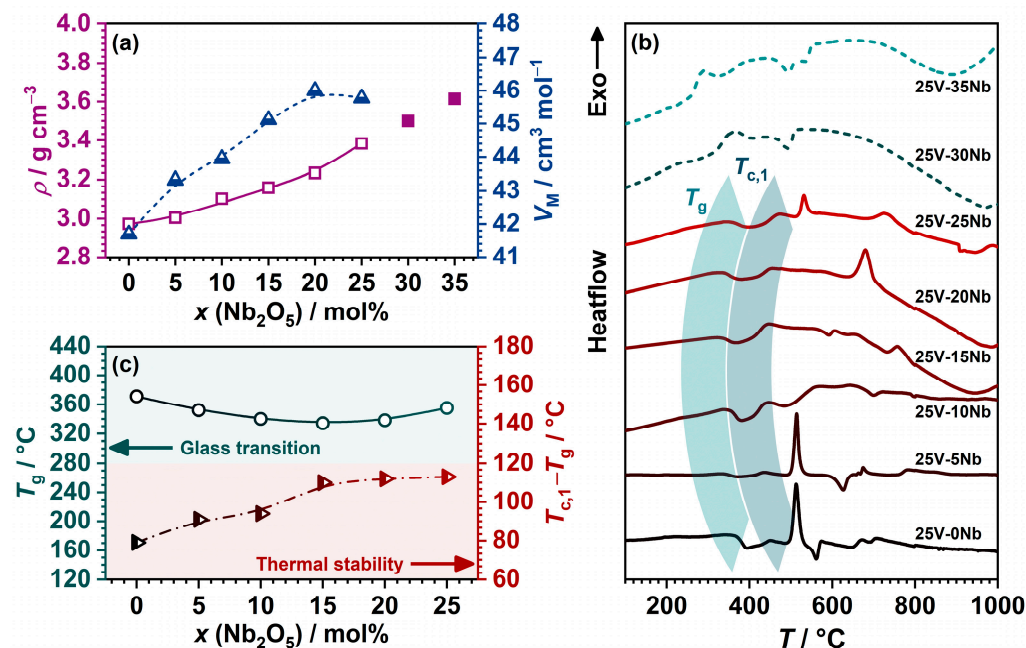


Figure 1. (a) Dependence of density, ρ , and molar volume, V_M , on Nb₂O₅ content; (b) DTA curves; and (c) dependence of glass transition temperature, T_g , and the parameter ($T_c - T_g$) on Nb₂O₅ content. The lines connecting data points in (a,c) are a guide for the eye.

The DTA curves for each sample exhibit an endothermic effect indicative of the glass transition, T_g , along with one or more exothermic signals associated with the crystallization process, T_c ; see Figure 1b. The temperature of the onset of T_g and the peak temperature of the first T_c for all the samples are determined and listed in Table 1, along with the quantity ($T_c - T_g$), representing the thermal stability (TS) of the glasses. The dependence of T_g on Nb₂O₅ content in the 25V series is illustrated in Figure 1c. Similar to V_M , the T_g trend follows a non-monotonic pattern, gradually decreasing until reaching a minimum for the 25V-20Nb glass, after which it begins to rise. These findings diverge from the anticipated thermal behaviour observed in similar glass systems, where T_g typically increases nearly linearly with the addition of Nb₂O₅ [27,29–34]. In contrast to the anticipated rise in T_g with the incorporation of Nb₂O₅, the 25V series displays a minimum, and T_g values exhibit only small changes upon the introduction of Nb₂O₅.

Variations in T_g typically arise from the same factors influencing ρ and V_M , such as the replacement of weaker P–O bonds with stronger Nb–O bonds and the formation of a more condensed mixed niobate–phosphate (Nb–P) network, leading to an increase in T_g in previously reported series [27,29–34]. However, the non-monotonic trend in T_g within the 25V series indicates the unfavourable influence of Nb₂O₅ on T_g . As elucidated concerning V_M , this behaviour stems from the incorporation of niobate units that disrupt the initial mixed V–P network. As the predominantly mixed niobate–vanadate (Nb–V) network forms for $x > 20$ mol%, a slight elevation in T_g is observed, with the addition of more Nb₂O₅ exerting a positive influence on the T_g values. On the contrary, the TS of the glasses, assessed through the quantity ($T_c - T_g$) [37], increases upon the initial incorporation of Nb₂O₅ up to 15 mol% and stabilizes for glasses with $15 \leq x \leq 25$ (see Figure 1c), revealing a beneficial influence of Nb₂O₅ on the TS of the investigated glass compositions. Moreover, the DTA curves of the partially crystalline samples, 25V-30Nb and 25V-35Nb, reveal a glass transition. The T_g values associated with these transitions are markedly lower in comparison with the glasses within the same series. As detailed later in the text, both glass–ceramics feature significant amounts of the Na₁₃Nb₃₅O₉₄ crystalline phase. Thus, it can be inferred that the diminished T_g values stem from the residual glassy matrix undergoing depletion of sodium and niobium, which participate in the formation of a confirmed crystalline phase.

2.2. PXRD and SEM-EDS Analysis

The PXRD method validates the successful preparation of glasses over a broad composition range ($0 \leq x \leq 25$), indicating their amorphous nature as evidenced by the absence of diffraction maxima, with only the characteristic amorphous “halo” present in the diffraction patterns; see Figure 2a. However, in melts with higher Nb_2O_5 amounts ($x \geq 30$), spontaneous crystallization occurs during cooling, yielding glass–ceramic, a composite material consisting of both crystalline and amorphous phases. Both partially crystallized samples, 25V-30Nb and 25V-35Nb, contain a crystalline $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ phase (24882-ICSD) [38] in addition to the amorphous phase. Quantitative phase analysis of both glass–ceramics performed using the Rietveld refinement method shows the 25V-30Nb sample contains 29 wt.% of the crystalline phase $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$, with the remaining 71 wt.% being amorphous glass matrix; see Figure 2b. With further introduction of Nb_2O_5 , the proportion of the crystalline phase $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ embedded into the glass matrix for the 25V-35Nb glass–ceramic sample increases to 45 wt.%.

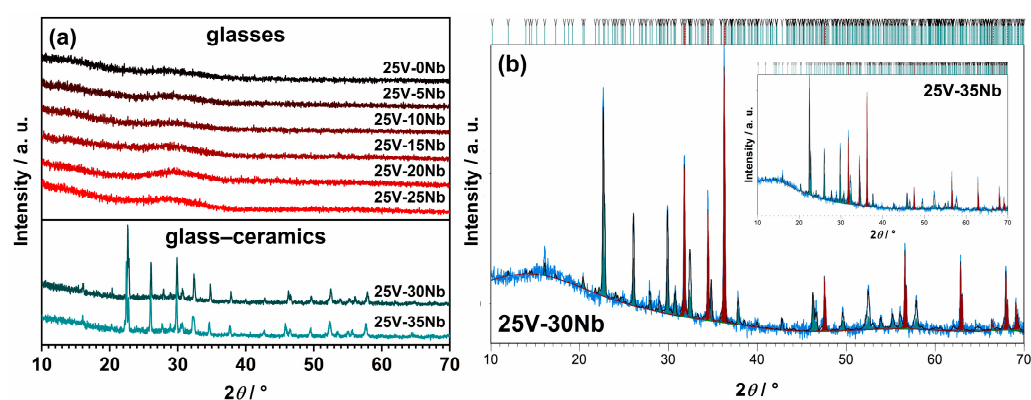


Figure 2. (a) PXRD patterns of glasses and glass–ceramics from this study; (b) Rietveld refinement of 25V-30Nb and 25V-35Nb glass–ceramics mixed with powder of ZnO used as an internal standard for amorphous phase quantification. Experimental data are given by the blue line, the calculated pattern is shown in black, teal vertical marks show the positions of diffraction lines belonging to the dominant $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ phase, while the positions of ZnO lines are given as maroon vertical marks.

SEM-EDS microscopy is employed to gain insight into the morphology and elemental composition of the prepared samples. In the case of the glassy samples, the SEM micrograph confirms the amorphous structure and uniform distribution of the elements. Conversely, for the partially crystallized ones obtained by spontaneous crystallization beyond the GFR boundary, the SEM micrograph reveals areas with distinct microstructural characteristics. As illustrated in Figure 3a, the 25V-30Nb glass–ceramic features grains that are uniformly embedded in the amorphous glassy matrix. These grains assume the shape of spheres, with a diameter ranging from ~ 500 nm to ~ 2 μm .

Furthermore, the SEM micrograph of the 25V-35Nb glass–ceramic shown in Figure S1 in the Supplementary Materials (SM) reveals that with the addition of more Nb_2O_5 , the morphology further develops with the ongoing crystallization process. Fused grains take on the form of plate-shaped grains, varying in size from approximately 2 to 20 μm in diameter. These grains are also uniformly embedded in the remaining amorphous glassy matrix.

The EDS maps depicted in Figures 3b,c and S1b,c in the SM visually illustrate the distribution and variation of the chemical elements across the two glass–ceramic samples. Examination of the maps for the individual elements O, Na, V, Nb, and P reveals distinct compositional differences between the grains and the residual glass matrix area, as shown in Figure 3d,e and Figure S1d,e in the SM. In the grain areas, the elements Na, Nb, and O are concentrated, while V and P are present only in trace amounts on the surface. This observation aligns with the EDS analysis (see Figure S1f in the SM), which indicates that

the composition of the observed grains closely matches that of the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystalline phase. As the identified crystalline phase progressively crystallizes with the increasing Nb_2O_5 content, the amorphous glass matrix is depleted of Na, Nb, and O elements, while the elements V and P remain in the glass matrix. This is particularly evident in the 25V-35Nb sample (see Figure S1c in the SM), where the EDS analysis reveals that the composition of the grains (area 2) corresponds to that of the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystalline phase, while the glassy matrix (area 3) becomes enriched in V, as illustrated in Figure S1g in the SM.

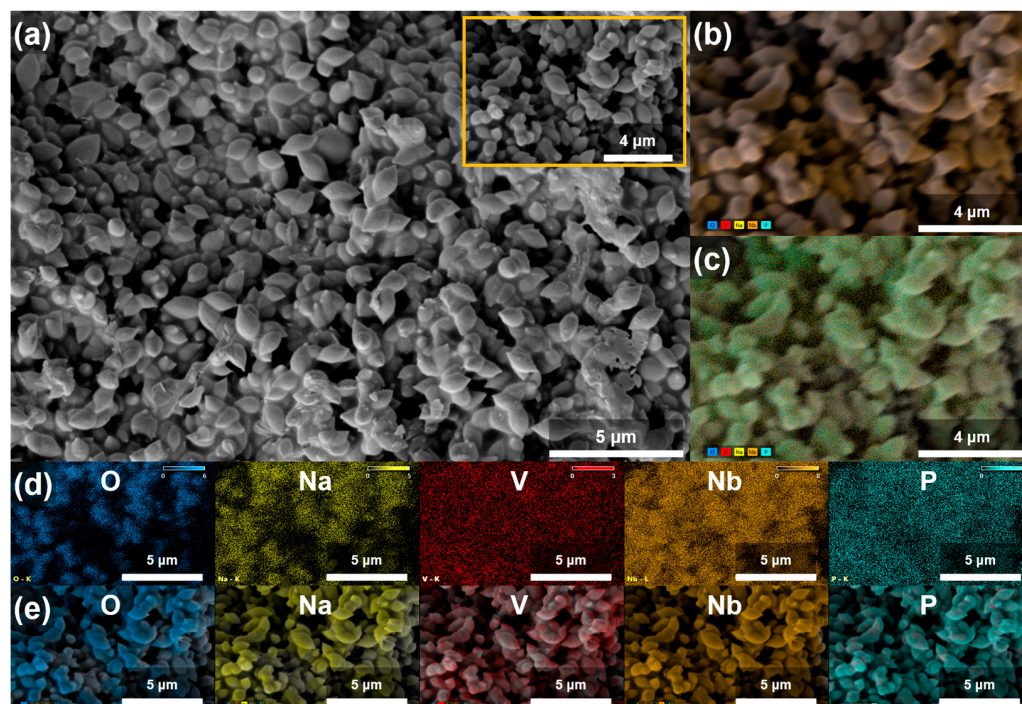


Figure 3. (a) SEM micrographs of 25V-30Nb glass–ceramic; (b) count X-ray mapping; (c) quantitative X-ray mapping; (d) count and (e) quantitative elemental mapping of O, Na, V, Nb, and P from a selected area of the given glass–ceramic.

2.3. Vibrational Spectroscopy—Raman and IR-ATR Studies

The effect of the gradual substitution of P_2O_5 with Nb_2O_5 on the structural characteristics of the glass and glass–ceramic samples from the studied 25V series is investigated using two complementary vibrational spectroscopy techniques—Raman and attenuated total reflectance infrared (IR-ATR) spectroscopy. Figure 4 illustrates the changes in Raman and IR-ATR spectra resulting from the incorporation of Nb_2O_5 , and a detailed list of observed bands and their assignments, sourced from the literature data [29–34,36,39–62], can be found in Table S1 in the SM.

The Raman and IR-ATR spectra for the initial 25V-0Nb glass reveal a mixed glass network composed of phosphate and vanadate units. The bands observed between 1045 and 1285 cm^{-1} indicate the presence of Q^2 and Q^1 phosphate units, while the most prominent signal, occurring at $\sim 965\text{ cm}^{-1}$, originates from the symmetric stretching vibrations of the double $\text{V}=\text{O}$ bond. The latter band may also include a signal corresponding to isolated Q^0 phosphate units, whose prevalence is expected for the O/P ratio of 4.5; see Table 1. However, the strong Raman scattering tendency of transition metal oxides typically masks the Raman response from phosphate units, thereby concealing the Q^0 signals beneath those originating from the vanadate units. Furthermore, the signal at $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ signifies the stretching of the $\text{V}-\text{O}$ bonds within VO_x units, whereas the signal at $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the stretching of the bridging $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ bonds within mutually interconnected VO_x units. The presence of a band at $\sim 640\text{ cm}^{-1}$, associated with $\text{V}-\text{O}-\text{P}$ bonding, confirms the formation of a mixed V-P glass network. Additionally, the signal at $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ aligns

with the stretching vibrations of the V–O–V bonds in metavanadate chains, suggesting a substantial level of crosslinking among the vanadate structural units.

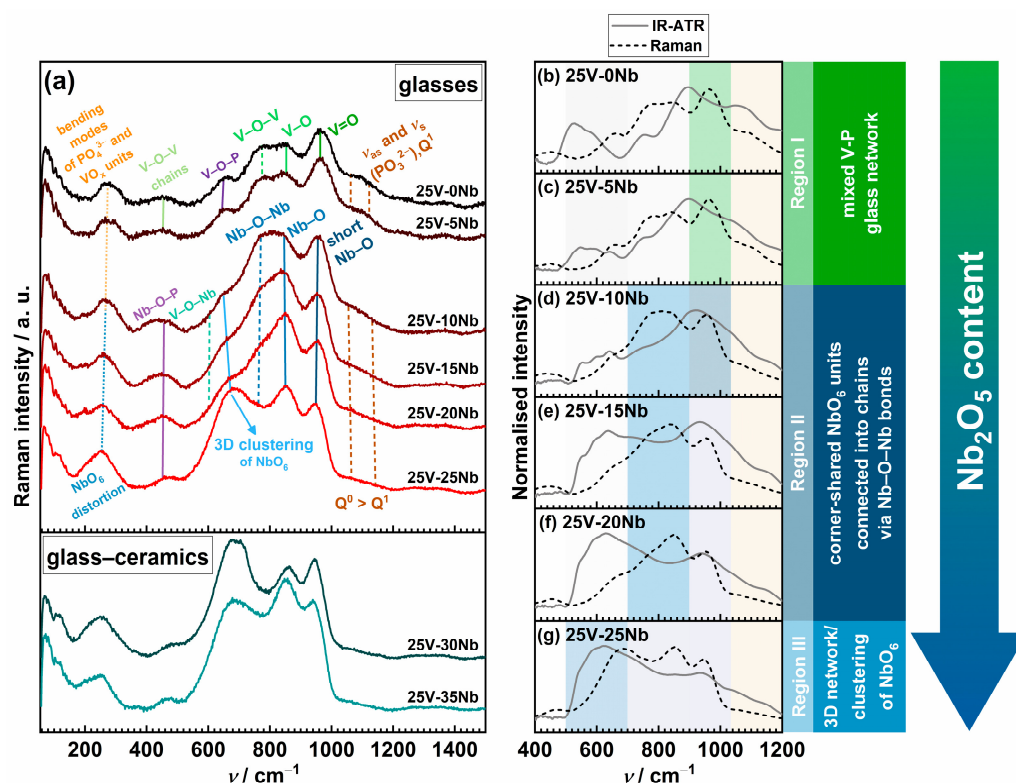


Figure 4. (a) Raman spectra of glasses and glass–ceramics from the 25V series and (b–g) comparison of IR-ATR and Raman spectra for individual glass samples. Shading in (b–g) corresponds to the band assignment in (a). The orange shade denotes the vibration of phosphate units, the green shade represents vanadate units, and the blue shade indicates niobate units. The most intense colored regions correspond to the dominant signals.

The changes in Raman spectra resulting from the incorporation of Nb_2O_5 are depicted in Figure 4a. Upon the initial introduction of Nb_2O_5 ($x = 5$), only a subtle increase in the intensity of the signal at 965 cm^{-1} is observed, and the spectra of the two glasses, 25V-0Nb and 25V-5Nb, exhibit nearly identical features. More significant changes in the spectra become evident for $x \geq 10$, as the intensities of the bands within the $520\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ range progressively increase. The most noticeable alteration in shape occurs in the cases of 25V-15Nb and 25V-20Nb glasses, where the signal at $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ emerges as the strongest one. In contrast, the shape of the Raman spectrum of the 25V-10Nb glass closely resembles those of the starting 25V-0Nb glass and 25V-5Nb glasses, suggesting that this composition marks the point where the structural transition occurs. The spectrum of the 25V-25Nb glass differs from the others, as the signal at $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ exhibits a significant increase in intensity, establishing itself as the dominant signal alongside the one at $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$. The changes in spectral shape and signal intensities observed with the increasing content of Nb_2O_5 can be ascribed to distinct structural motifs formed by Nb_2O_5 within the glass structure [32–34,61]. These structural features give rise to vibrations categorized into three distinct domains: (i) short Nb–O bonds within highly distorted NbO_6 units ($900\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$, Domain I), (ii) NbO_6 octahedra linked into chains via Nb–O–Nb bonds (750 to 900 cm^{-1} , Domain II), and (iii) 3D network of less distorted corner-shared NbO_6 units ($520\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$, Domain III).

As mentioned earlier, in the case of glasses with $10 \leq x \leq 20$, the most prominent signal is observed within Domain II. Despite the overlap with signals attributed to the V–O bonds in VO_x units, its intensity consistently amplifies with rising Nb_2O_5 content, thus suggesting that niobate units predominantly participate in the formation of a chain-

like structure. Moreover, a band at approximately $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, indicative of P–O–Nb bonding, becomes more prominent, thereby confirming cross-linking between the PO_4 and NbO_6 units. However, with the addition of more Nb_2O_5 , the intensity of this band gradually decreases. Meanwhile, the signal within Domain III broadens and strengthens, suggesting a rising number of less-distorted corner-shared NbO_6 units connected into chains via Nb–O–Nb bonds. Additionally, it is worth noting that signals arising from mixed V–O–Nb bridging bonds may exist in this range; nevertheless, the overlapping signals describing distinct vibration modes of the vanadate and niobate units make their detection challenging. In the spectrum of the 25V-25Nb glass, a change in the intensity ratio between the two maxima in Domains II and III occurs, with the signal in Domain III becoming the strongest, indicative of the predominant participation of NbO_6 units in the formation of 3D clusters. The Raman spectra of the 25V-30Nb and 25V-35Nb glass–ceramics further highlight a pronounced presence of the signal in Domain III. This observation is anticipated, as both compositions encompass substantial amounts of the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystal phase, distinguished by its crystal structure featuring a 3D network of edge- and corner-shared NbO_6 octahedra.

According to these findings, the investigated glasses–(ceramics) can be categorized into three compositional regions based on their structural characteristics: (i) a predominantly mixed V–P network ($x < 10$, Region I); (ii) a mixed Nb–V–P glass network ($10 \leq x \leq 20$, Region II), where NbO_6 units participate in the formation of chains through Nb–O–Nb bonds; and (iii) a predominantly mixed Nb–V network ($x \geq 25$, Region III), where NbO_6 units tend to cluster, forming a 3D network (see Figure 4b–g).

The results of IR-ATR analysis reveal a structural evolution similar to that observed in the Raman spectra (see Figure 4b–g), showcasing a transition from a predominantly mixed V–P network to a predominantly mixed Nb–V network upon the substitution of P_2O_5 with Nb_2O_5 . Notably, a majority of the bands are present in both the IR-ATR and Raman spectra. Nevertheless, while the Raman spectra are characterized by strong, narrow bands linked to symmetric stretching vibrations, the IR-ATR spectra take on a more complex form, where broad yet intense bands, attributed to asymmetric stretching and bending motions, prevail [62,63]. This is apparent when comparing the Raman and IR-ATR spectra of the initial 25V-0Nb glass (see Figure 4b), where the two strongest signals in the IR-ATR spectrum correspond to the deformation modes of the phosphate and vanadate units and the asymmetric stretching of the bridging oxygen atoms. Because Raman spectra often obscure signals associated with phosphate units beneath those emanating from TMO polyhedra owing to their notably greater polarizability [33,34], utilising IR-ATR spectroscopy, which preserves information concerning phosphate units, serves as an additional avenue for achieving a more comprehensive understanding of the structure of the studied glasses.

2.4. Electrical Properties

2.4.1. Complex Impedance Plane and Direct Current (DC) Conductivity

Figure 5a presents the conductivity spectra at various temperatures for glass 25V-20Nb, chosen as a representative for the entire series. The spectra reveal two distinct regions: (i) a frequency-independent segment referred to as the DC plateau, σ_{DC} , which is linked to the long-range motion of charge carriers, and (ii) a frequency-dependent region (AC part) observed at lower temperatures and higher frequencies, i.e., the dispersion that arises from the localized motion of charge carriers over shorter distances. Additionally, upon a thorough examination of the conductivity spectra, it is evident that glasses where $x \geq 10$ exhibit a slight decline in conductivity at the highest temperatures and the lowest frequencies, which points to the emergence of the electrode polarization effect. This phenomenon, indicative of ionic conductivity, arises due to the accumulation of mobile Na^+ ions at the surface of the blocking gold electrodes and is further validated through the analysis of the complex impedance spectra depicted in Figure 5b.

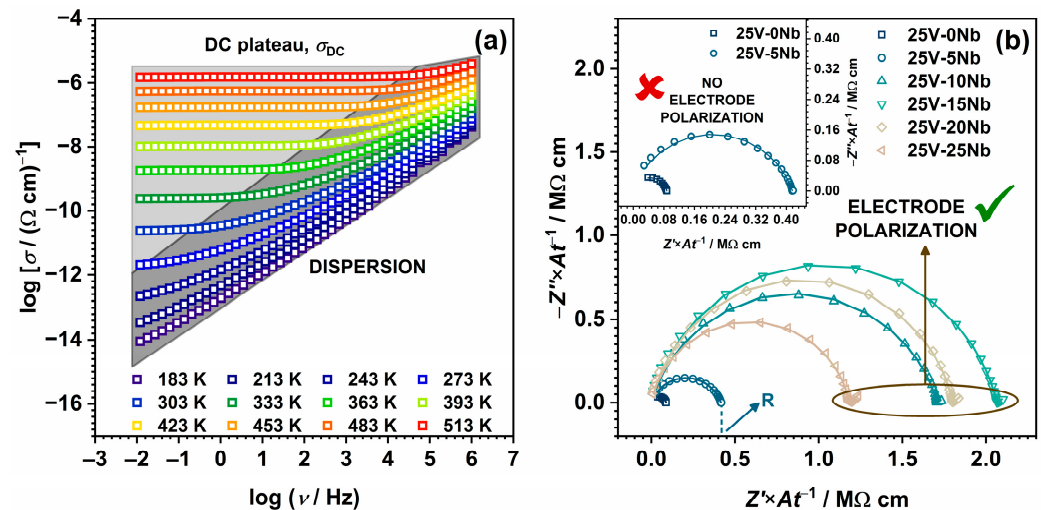


Figure 5. (a) Conductivity spectra at different temperatures for 25V-20Nb glass and (b) the complex impedance spectra for all glass samples at 483 K. Empty symbols represent the experimental data, while the lines depict the fit obtained through EEC modelling.

Specifically, the presentation of experimental data through complex impedance spectra provides a comprehensive insight into the diverse processes in the electrical response of the investigated samples, with all impedance spectra analysed by modelling with the corresponding electrical equivalent circuit (EEC) using the complex non-linear least-squares (CNLLSQ) method. At 303 K, the impedance spectra for all samples exhibit a depressed semicircle, indicating the bulk process where the intercept on the Z' axis corresponds to the DC resistance, R , at the given temperature. These impedance spectra are described using the EEC model featuring a parallel combination of the resistor (R) and a constant phase element (CPE). However, at higher temperatures, the formation of an additional low-frequency “spur” can be observed in the impedance spectra of samples where $x \geq 10$, a characteristic typical of ionically conducting glasses, which corresponds to the aforementioned electrode polarization effect. The EEC model for these spectra comprises a parallel R –CPE combination connected in series with the CPE. As illustrated in Figure 5b, the experimental data closely align with the theoretical curves, and the DC conductivity, σ_{DC} , is calculated using the formula $\sigma_{DC} = t/(A \times R)$, where t is the sample thickness, A is the electrode area, and R is the electrical resistance. The corresponding σ_{DC} values at 303 K, listed in Table 2, demonstrate close agreement between the DC conductivity derived from the DC plateau and the values obtained through EEC modelling.

Table 2. DC conductivity, σ_{DC} ; activation energy, E_{DC} ; pre-exponential factor, σ_0^* ; number densities of sodium ions, N_V (Na^+), and vanadium ions, N_V (V^{4+}); and the relative amount of V^{4+} .

Sample	σ_{DC} at 303 K ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E_{DC} (eV)	$\log \sigma_0^*$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$)	N_V (Na^+) (10^{21}cm^{-3})	N_V ($\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{total}}$) (10^{21}cm^{-3})	$\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{total}}$ (%)
25V-0Nb	1.44×10^{-8}	0.47	2.91	10.1	2.5	34.7
25V-5Nb	1.26×10^{-9}	0.57	2.99	9.7	1.4	20.5
25V-10Nb	6.43×10^{-11}	0.68	3.54	9.6	1.0	14.4
25V-15Nb	2.61×10^{-11}	0.73	3.97	9.3	0.8	12.6
25V-20Nb	2.37×10^{-11}	0.74	4.16	9.2	0.5	7.4
25V-25Nb	3.81×10^{-11}	0.74	4.27	9.2	0.4	5.6
25V-30Nb	1.69×10^{-11}	0.78	4.47	9.2	0.3	4.3
25V-35Nb	1.72×10^{-11}	0.77	4.40	9.1	0.2	2.7

2.4.2. DC Conductivity and Activation Energy

Figure 6a illustrates the temperature-dependent variation in σ_{DC} for different Nb_2O_5 content, demonstrating that the DC conductivity is temperature-activated and exhibiting Arrhenius temperature dependence with characteristic activation energy, as shown in Figure 6b. The activation energy for DC conductivity, E_{DC} , is calculated from the slope of the $\log(\sigma_{DC}T)$ vs. $1000/T$, utilising the Arrhenius equation (Equation (1)),

$$\sigma_{DC}T = \sigma_0^* \exp(-E_{DC}/k_B T), \quad (1)$$

where T represents the temperature in K, σ_0^* is the pre-exponential factor, and k_B is the Boltzmann constant. The σ_{DC} at 303 K and the E_{DC} values for all samples are listed in Table 2, and they closely align with those reported for sodium phosphate-based glasses containing niobium [30,31] or vanadium [15,16] with compositions similar to those in this study.

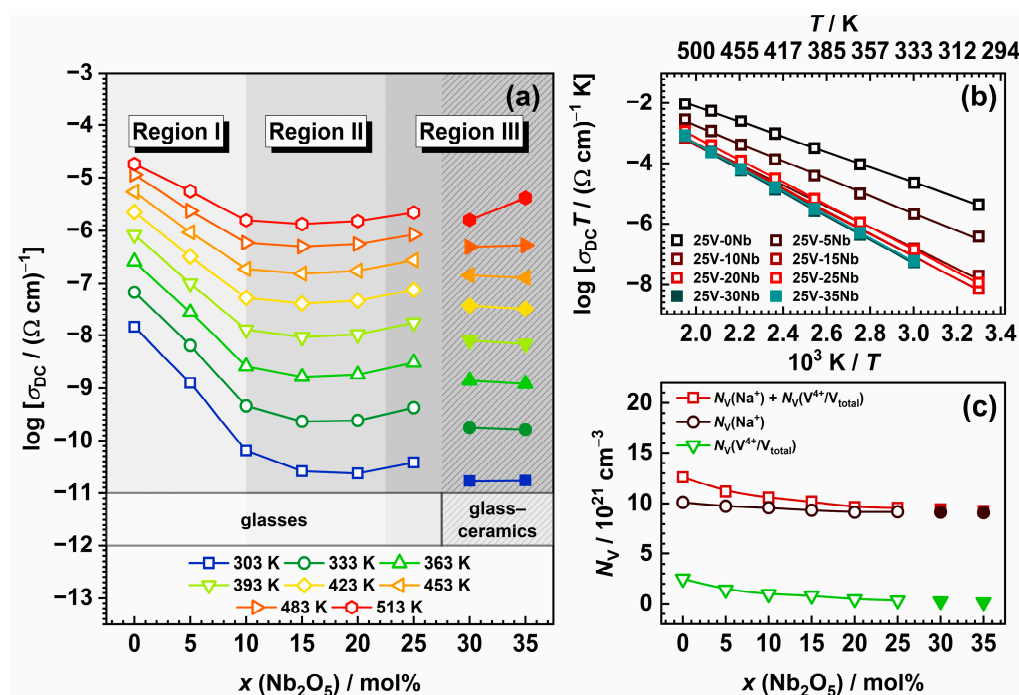


Figure 6. (a) Compositional and temperature dependence of DC conductivity, σ_{DC} ; (b) Arrhenius plot of DC conductivity; and (c) compositional dependence of number density, N_V , of Na^+ ions, V^{4+} ions, and the total number density of charge carriers. Empty symbols represent glasses, whereas full symbols denote glass–ceramics. The lines connecting data points in (a,c) are a guide for the eye, while the lines in (b) are obtained through linear regression.

Within the 25V series, both the DC conductivity and activation energy exhibit a non-monotonic trend. While σ_{DC} shows a decreasing trend with increasing Nb_2O_5 content, E_{DC} exhibits an opposite trend compared with σ_{DC} , as anticipated. The highest σ_{DC} value corresponds to the starting glass, 25V-0Nb, and with the introduction of Nb_2O_5 , it undergoes a reduction by approximately three orders of magnitude, reaching a minimum for the 25V-20Nb glass. This decrease is most pronounced for glasses with $x \leq 10$, showing a drop in σ_{DC} of around 2.5 orders of magnitude. Beyond this point, σ_{DC} values exhibit less substantial changes. Similar observations apply to E_{DC} , showing a progressive increase for $x \leq 10$ and stabilization for $15 \leq x \leq 25$; see Table 2. Furthermore, the σ_{DC} values for two glass–ceramic samples, 25V-30Nb and 25V-35Nb, exhibit a noticeable decrease when compared with those of glasses from the 25V series. This decrease in conductivity can be attributed to the significant presence of the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ phase in the two glass–ceramic samples, as its crystallization leads to the depletion of sodium ions within the residual

glassy matrix. Moreover, the insufficient interconnection among grains of the $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ crystal phase hinders the creation of an easy conductive pathway for the transport of Na^+ ions, further contributing to the observed drop in conductivity.

Returning to the non-monotonic trends in σ_{DC} and E_{DC} , it is noteworthy that the observed behaviour strikingly resembles the conductivity minimum seen in mixed ionic–polaronic systems containing both alkali and vanadium ions [15–21]. However, unlike these systems, where the gradual transition in the conduction mechanism from predominantly one mechanism (ionic–polaronic) to predominantly another is induced by changes in the amount of transition metal oxide and/or alkali metal oxide, in the 25V series, the quantities of both Na_2O and V_2O_5 remain constant. This is reflected in the constant number density of the sodium ions, $N_{\text{V}}(\text{Na}^+)$, calculated from the glass composition and density; see Table 2 and Figure 6c. Nonetheless, the number density of the polarons arising from the presence of reduced vanadium ions in the +4 oxidation state, $N_{\text{V}}(\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{total}})$, calculated as the product of the number density of vanadium ions and the fraction of V^{4+} ions, is observed to gradually decrease with increasing Nb_2O_5 content, having a negative impact on the total number density of the charge carriers, $N_{\text{V}}(\text{Na}^+) + N_{\text{V}}(\text{V}^{4+})$. See Table 2 and Figure 6c. It is important to note that the main factor influencing the observed downward trend in the $\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{total}}$ ratio is determined through EPR measurements. As demonstrated in Table 2, there is a notable decrease in the fraction of V^{4+} ions with increasing Nb_2O_5 content. This observed downward trend aligns well with the existing literature [18,64,65] and can be influenced by synthesis parameters and the overall optical basicity of the glass. Given that increased temperatures and prolonged melting times result in a higher proportion of vanadium in the lower oxidation state, all melts in this study were uniformly held at the highest temperature for the same duration during synthesis. In addition to the synthesis parameters, the presence of V^{4+} ions is induced by the acidic environment created through a high P_2O_5 content, promoting the reduction of V^{5+} ions. On the other hand, the introduction of Nb_2O_5 , known for its intrinsic basic nature and high electronic polarizability, results in a significant increase in basicity [34,61]. This, in turn, stabilizes a higher oxidation state of vanadium ions (V^{5+}) [66], consequently leading to a notable decrease in the relative amount of the V^{4+} ions. See Table 2. Considering that the small polaron hopping mechanism is heavily dependent on the fraction of TM ions in a lower oxidation state [3,67], the decreasing trends observed in the fraction of V^{4+} (i.e., a decrease in the number of V^{5+} – V^{4+} pairs) primarily contributes to the decreasing trend in σ_{DC} . This serves as a significant indication that vanadium plays a key role in achieving the highest σ_{DC} values for 25V-0Nb and 25V-5Nb, with the subsequent decrease in conductivity stemming from the diminishing contribution of polaronic conductivity originating from the vanadium species in this mixed-conductive system. Specifically, the mixed-conduction mechanism in both the 25V-0Nb and 25V-5Nb glasses is evident in the markedly lower E_{DC} values of ~0.5 eV (see Table 2). These values are close to those of pure polaronic V-P glasses [68,69], indicating a significant polaronic contribution. Furthermore, utilising the method of internal friction, Barczyński and Murawski investigated the relaxation processes involving the migration of Na^+ ions and the hopping of polarons between V^{4+} and V^{5+} ions in a Na-V-P glass system [17]. They established that the glass-sharing composition similar to that of the 25V-0Nb glass in this study displays one large, mixed electronic–ionic peak. This feature indicates a substantial presence of both mobile ions and polarons in the glass, reinforcing the observation that these glasses exhibit mixed conductivity. Nevertheless, with the gradual addition of Nb_2O_5 , a progressive rise in E_{DC} is noted, reaching a steady value of ~0.7 eV (see Table 2), suggesting an emerging prominence of the ionic conductivity mechanism. This phenomenon is also evident in the previously discussed complex impedance spectra (see Figure 5b) where the 25V-0Nb and 25V-5Nb glasses (Region I), displaying mixed conductivity with a notable polaronic contribution, exhibit no noticeable effect of electrode polarization even at the elevated temperature of 513 K. In contrast, for samples where $x \geq 10$ (Regions II and III), the “spur”, typical of ionically conductive materials, begins to emerge, suggesting an increasing influence of

the ionic conductivity mechanism. All the aforementioned suggests that the addition of Nb_2O_5 triggers a transition in the conduction mechanism from mixed conductivity in Region I to predominantly ionic conductivity in Regions II and III. Furthermore, another essential factor influencing the observed decrease in polaronic contribution to the overall conductivity is the modification of the glass structure caused by the introduction of Nb_2O_5 . Results from Raman and IR spectroscopy (see Figure 4) indeed indicate that within the 25V series, the introduction of Nb_2O_5 disrupts the structure of the initial, predominantly mixed V-P network, leading to its unravelling and the breakdown of the V–O–V bonds connecting the vanadate units. Considering that a low degree of crosslinking between vanadate structural units is recognized to hinder electron hopping along $\text{V}^{4+}\text{--O--V}^{5+}$ bonds [18–20], the introduction of Nb_2O_5 , leading to the rupture of V–O–V bonds and an increased average distance between the vanadium ions, subsequently disrupts the pathways for electron hopping.

In the following section, the Summerfield scaling procedure is applied to conductivity spectra across a broad spectrum of frequencies and temperatures. This aims to explore the dynamics of charge carriers and acquire a more profound understanding of the electrical transport mechanism.

2.4.3. Scaling Properties of Conductivity Spectra

The Summerfield scaling method is one of the most straightforward and widely adopted model-free scaling techniques, relying on two scaling parameters: the DC conductivity, σ_{DC} , and the temperature, T [70]. It is mathematically represented by the equation $(\sigma'(\nu, T)/\sigma_{\text{DC}}(T)) = F(\nu/\sigma_{\text{DC}}(T)T)$, where σ' denotes the real component of conductivity and the other physical quantities maintain their conventional meanings. This method, recognized as mobility scaling, attains validity by affirming that temperature impacts charge carrier dynamics without modifying the conduction mechanism. Thus, the successful superposition of individual conductivity isotherms scaled by the common factor $\sigma_{\text{DC}}T$ in a double log–log plot of σT vs. ν indicates that the Summerfield scaling procedure is effective, signifying that the conduction mechanism remains unchanged with varying temperatures. On the contrary, the deviation from Summerfield scaling, as observed in mixed ion–polaron glasses with significant amounts of both ion and polaron charge carriers, is ascribed to differently thermally activated mobilities of ions and polarons [26].

The 25V-0Nb and 25V-5Nb glasses precisely exhibit this behaviour, with their conductivity spectra failing to overlap, as depicted in Figure 7a. Conversely, the described approach successfully generates perfect conductivity master curves for all glasses with $x \geq 10$, as illustrated in Figure 7b. This result verifies the validity of time–temperature superposition (TTS), affirming the stability of the conduction mechanism regardless of temperature variations. The inability to scale the conductivity spectra of glasses with $x < 10$ aligns well with the previously mentioned findings, collectively suggesting that these glasses demonstrate mixed conductivity. On the other hand, the successful construction of master curves for glasses where $x \geq 10$ additionally confirms that the incorporation of Nb_2O_5 leads to the prevalence of the ionic conduction mechanism in these glasses.

An additional validation of the Summerfield scaling results can be attained through the following approach. Specifically, this scaling method is considered to be satisfied if the slope of the line $\log(\sigma'T)$ vs. $\log\nu_0$, where ν_0 represents the onset frequency of conductivity dispersion defined by the equation $\sigma'(\nu_0) = 2\sigma_{\text{DC}}$, is equal to 1. Indeed, all glasses for which master curves are successfully constructed adhere to this criterion, as illustrated in Figure S2 in the Supplementary Materials. On the other hand, for the glass samples 25V-0Nb and 25V-5Nb, the observed deviation from a slope of 1 aligns with expectations, given that Summerfield scaling fails to produce master curves.

In the next step, individual conductivity master curves are superimposed to investigate the influence of glass composition and structure on conductivity dispersion. It should be noted that two glass–ceramic samples, 25V-30Nb and 25V-35Nb, are excluded from the analysis due to partial crystallization. Additionally, two glasses—specifically, 25V-0Nb

and 25V-5Nb—are omitted from the analysis as well, because they do not comply with the scaling criteria of the Summerfield procedure. As depicted in Figure 7c, the attempt to construct a super master curve for glasses with $10 \leq x \leq 25$ from the 25V series proves unsuccessful. Instead, the master curve for the 25V-10Nb glass displays a distinct shape compared with the other three glasses, all of which share the same shape. While the master curves of the 25V-15Nb and 25V-20Nb glasses perfectly overlap, the master curve for the 25V-25Nb glass exhibits a slight shift toward lower values of $\log(\sigma_{DC}T)$. Nevertheless, it aligns well with the other two master curves when shifted along the scaled frequency axis; see the inset of Figure 7c. Here, it is worth noting the correlation between the scaling outcomes for the investigated glasses and their σ_{DC} and E_{DC} values. Specifically, the shape of the master curves is observed to change concurrently with the changes in σ_{DC} , mirroring phenomena observed in our previous study on another series within the Na-V-P-Nb system [27]. Furthermore, these alterations in the master curves coincide with the transition of the conductivity mechanism from mixed conductive in glasses with $x < 10$ to predominantly ionic in glasses with $x \geq 10$. In the case of the initial two glasses from the 25V series, 25V-0Nb and 25V-5Nb, this is evidenced by the inability to obtain master curves because of their mixed ion–polaron conductivity. Furthermore, for the 25V-10Nb glass, which exhibits the largest drop in σ_{DC} compared with the initial glass and marks the composition of significant structural modifications induced by Nb_2O_5 introduction, the master curve assumes a distinctive shape differing from the other successfully constructed master curves. On the other hand, the 25V-15Nb, 25V-20Nb, and 25V-25Nb glasses, exhibiting successful super master construction, also show similar σ_{DC} and E_{DC} (see Table 2), indicating that they possess similar local structural environments for Na^+ transport. Based on all of the aforementioned observations, the following conclusions can be drawn: (i) the extent of the mixed ion–polaron conduction mechanism is strongest for 25V-0Nb and 25V-5Nb glasses, indicated by the inability to construct their master curves; (ii) the successful construction of a master curve for 25V-10Nb implies a diminishing contribution of polaronic conductivity and an increasing influence of ionic conductivity as the predominant mechanism of electrical conductivity; and (iii) the 25V-15Nb, 25V-20Nb, and 25V-25Nb glasses exhibit predominantly ionic conduction mechanisms and possess similar local structural environments for Na^+ transport, as evidenced by the same-shaped master curves.

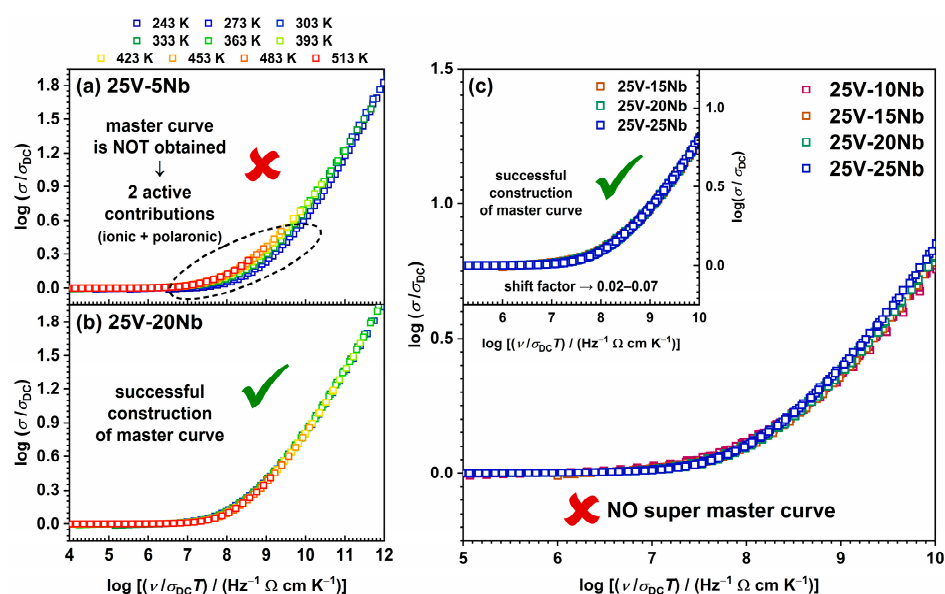


Figure 7. Summerfield scaling of conductivity spectra of (a) 25V-5Nb glass and (b) 25V-20Nb glass. (c) Construction of super master curve of the conductivity isotherms obtained by applying the Summerfield scaling procedure to all the investigated glasses; inset: individual master curves of glasses with $10 \leq x \leq 25$ shifted along the x-axis to overlap with the reference master curve of 25V-10Nb glass.

2.5. Influence of V_2O_5 Content on the Mechanism of Electrical Conductivity

As consistently detailed throughout the text, the 25V series distinguishes itself with unique behaviour, differentiating it from other alkali–niobate–phosphate (A–Nb–P) systems where P_2O_5 is gradually replaced with Nb_2O_5 [27–34]. This distinct effect is evident not only in its general and thermal properties but also in its electrical characteristics. Specifically, V_M , T_g , and σ_{DC} exhibit non-monotonic trends resulting from structural changes induced by the addition of Nb_2O_5 . While T_g and σ_{DC} show a decreasing trend, reaching their minimum values in the 25V-20Nb glass, V_M follows a positive trend, reaching its peak with the same glass composition. It is intriguing because the addition of Nb_2O_5 typically has a beneficial impact on the thermal properties of alkali-phosphate-based systems manifested by an increase in T_g and a reduction in V_M , indicative of the formation of a more compact mixed Nb–P network [27,29–34]. Additionally, the incorporation of Nb_2O_5 is usually recognized for its ability to enhance electrical conductivity in alkali-phosphate-based systems by forming mixed P–O–Nb bonds, thereby facilitating the transport of alkali ions through the glass network [28]. However, the 25V series deviates from this behaviour, showing an unfavourable impact of Nb_2O_5 on both thermal and electrical properties. What sets the 25V series apart from other A–Nb–P systems is the notable presence of a relatively high quantity of V_2O_5 (25 mol%), which may directly account for the distinctive trends observed in this series.

To shed light on the influence of V_2O_5 content on the observed trends arising from the gradual substitution of P_2O_5 with Nb_2O_5 in this series, a valuable comparison can be made between the 25V series and the outcomes reported in the previously published $35Na_2O-10V_2O_5-(55-x)P_2O_5-xNb_2O_5$ (10V) series [27]. Both of these systems consist of the same oxides and maintain constant proportions of Na_2O (35 mol%) and V_2O_5 (10/25 mol%), with P_2O_5 being replaced by Nb_2O_5 . Hence, changing the concentration of V_2O_5 content allows for the assessment of the extent of its influence on the properties under examination. A comprehensive exploration of the general, thermal, structural, and electrical properties of the 10V series in Ref. [27] reveals that this series exhibits trends consistent with the majority of the A–Nb–P systems documented in the literature [27–34]. In this series, V_2O_5 is recognized to play dual roles within the structure, acting as both a glass modifier and a network former; nevertheless, owing to its relatively small quantity, it exerts no substantial influence on the overall trends, unlike in the 25V series. Indeed, the latter series exhibits behaviour that is entirely contrasting to that of the 10V series, as illustrated in the following.

The addition of Nb_2O_5 has different effects on the change in V_M in two series, attributable to structural modifications induced by its incorporation. In series 10V, the addition of Nb_2O_5 leads to a more compact structure, reflected in the downward trend of V_M [27]. This is further substantiated by the vibrational spectroscopy results, unveiling a structural evolution from predominantly phosphate (Region I) through predominantly mixed Nb–P (Region II) to a predominantly niobate network (Region III). Conversely, in the 25V series, the incorporation of Nb_2O_5 has an opposing effect, disrupting the initially compact mixed V–P network, which leads to a more “open” network, as evidenced by the increasing V_M values. Interestingly, the Raman/IR-ATR spectroscopy finding reveals some similarities between the 10V and 25V series; nevertheless, notable distinctions exist, with the most significant being that in the 25V series, Region I corresponds to a predominantly mixed V–P network. As the Nb_2O_5 content increases, the signals describing NbO_6 units connected into chains via Nb–O–Nb bridging bonds progressively dominate (Region II). At the highest Nb_2O_5 content, these units tend to cluster, forming a 3D network in Region III. Due to the lower initial amount of P_2O_5 (a consequence of a higher V_2O_5 content), the GFR in the 25V series is narrower compared with that in the 10V series. For the same reason, introducing Nb_2O_5 into the initially mixed V–P network in the 25V series triggers the formation of 3D clusters at a lower Nb_2O_5 concentration (25 mol%), in contrast to the 40 mol% Nb_2O_5 concentration required for niobate clustering to dominate in the 10V series.

The electrical transport mechanism is also found to be markedly affected by the V_2O_5 content, and comparing the two series enables assessing the extent of its polaronic contribution. Specifically, an in-depth examination of the electrical properties in the 10V series reveals that V_2O_5 , at a concentration of 10 mol%, does not actively participate in the overall conduction process through polaronic transport. The mechanism of electrical conductivity in the 10V series is identified as purely ionic, and the observed non-monotonic trends in σ_{DC} and E_{DC} are ascribed to the facilitating effect of Nb_2O_5 on the transport of Na^+ ions, resulting in the positive mixed glass former effect [27]. See Figure 8. On the contrary, the 25V series displays an opposite trend, wherein the substitution of P_2O_5 by Nb_2O_5 decreases σ_{DC} (see Figure 8). This observation is intricately tied to the substantial amounts of two types of charge carriers, ionic (35 mol% Na_2O) and, especially, polaronic (25 mol% V_2O_5), leading to mixed conductivity in the 25V-0Nb and 25V-5Nb glasses. With the addition of more Nb_2O_5 , the polaronic contribution diminishes as the number of $V^{5+}-V^{4+}$ pairs decreases and the mixed V-P network, crucial for enabling favourable electron transfer pathways, undergoes disruption and transitions to a mixed Nb-V-P network.

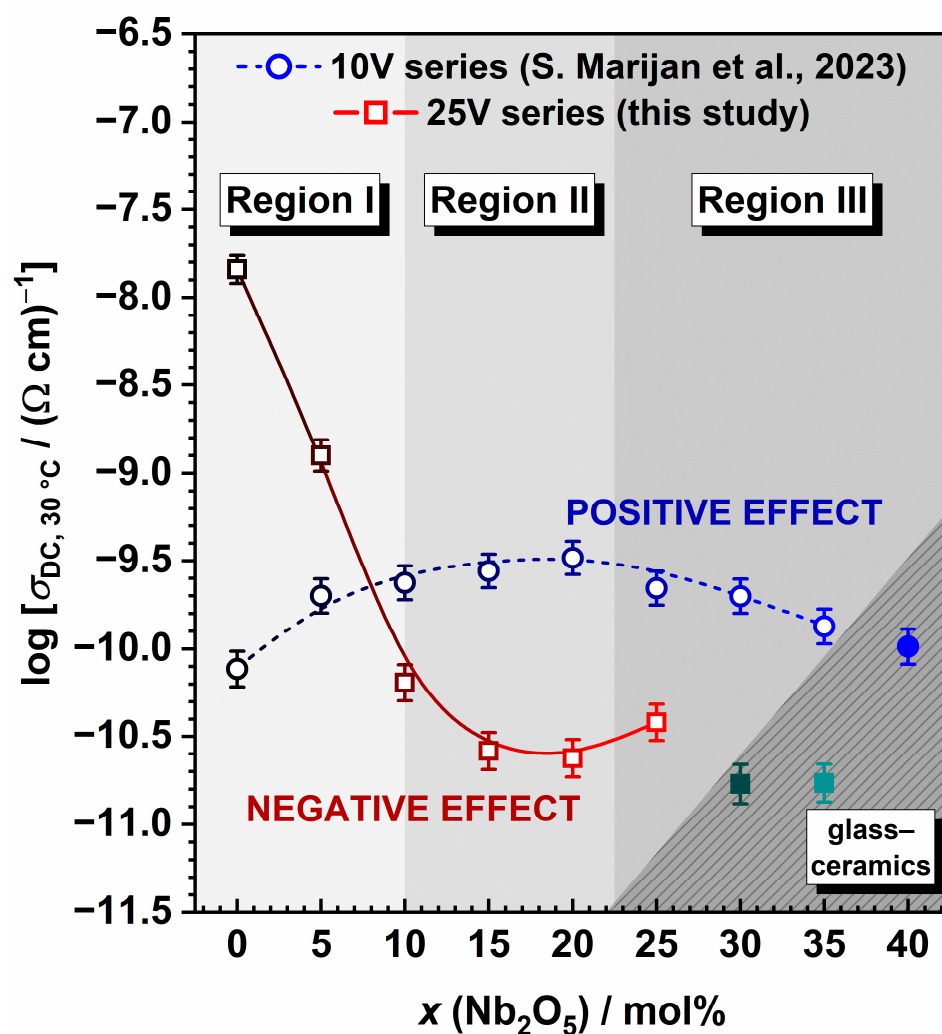


Figure 8. Comparison of compositional dependence of DC conductivity, σ_{DC} , at 303 K for two glass and glass-ceramics series, $35Na_2O-10V_2O_5-(55-x)P_2O_5-xNb_2O_5$ [27] and $35Na_2O-25V_2O_5-(40-x)P_2O_5-xNb_2O_5$. The lines connecting data points are a guide for the eye.

An effective approach to visualize the complexities of mixed conductive glass systems like the 25V series involves employing the Meyer–Neldel (M–N) formalism [71]. According to this rule, the pre-exponential factor σ_0^* can be linked to E_{DC} , using the equation

$\log \sigma_0^* = a E_{DC} + b$, where a and b are constants. A negative slope indicates electronic conductivity, while a positive slope suggests ionic conductivity. This allows for distinguishing various conduction mechanisms, as seen in studies across different materials, including glasses with ionic, electronic, or mixed electronic–ionic conduction [24]. When examining the pre-exponential factor, σ_0^* , in relation to composition (see Figure 9a) and E_{DC} (see Figure 9b), a positive relationship is observed for samples with $10 \leq x \leq 35$, indicating predominant ionic electrical transport. However, glasses with $x < 10$, displaying a noteworthy contribution of polaronic conductivity, deviate from this trend and exhibit lower values for both σ_0^* and E_{DC} . A comparison with different glass series, including the 10V series—showcasing ionic [22,27], electronic [23], or mixed electronic–ionic conduction [24–26]—reveals that the glasses–(ceramics) with $10 \leq x \leq 35$ fall within Area I, signifying glasses with dominant ionic conductivity (see Figure 9c). On the other hand, 25V-0Nb glass and 25V-5Nb are positioned in Area II, corresponding to glasses with a dominant polaronic conduction mechanism.

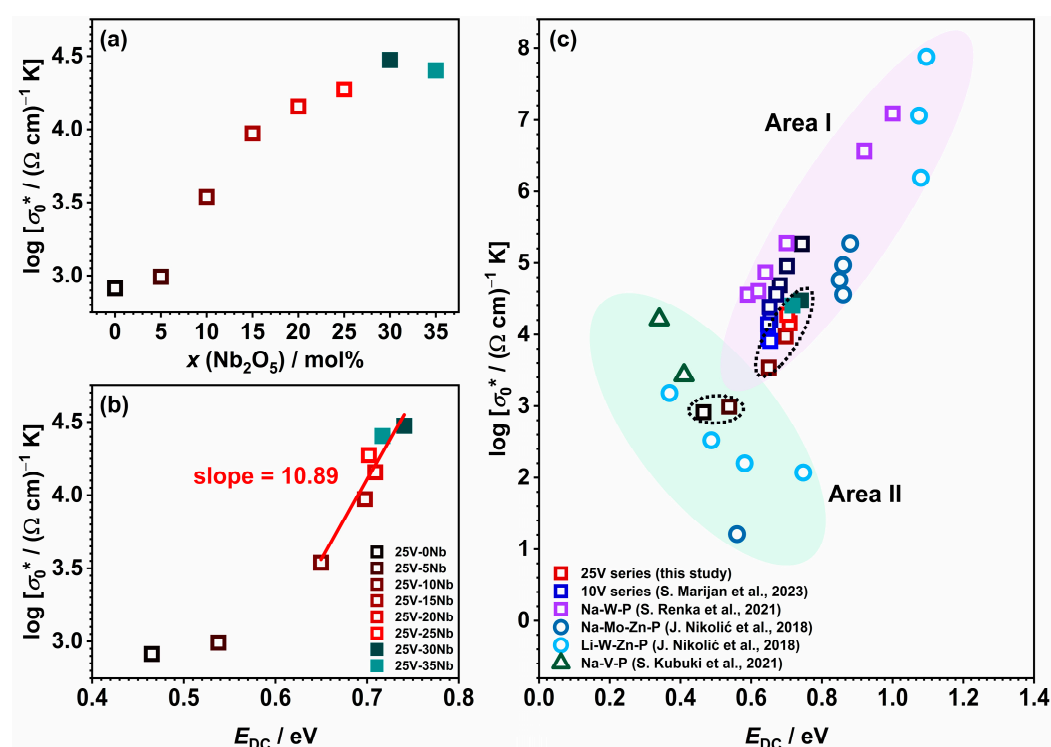


Figure 9. The dependence of the pre-exponential factor (σ_0^*) as a function of (a) composition and (b) activation energy (E_{DC}); and (c) a comparison of the glasses and glass–ceramics from this study with those from 10V series [27] and systems Na-W-P [22], Na-Mo-Zn-P [25], Li-W-Zn-P [25] and Na-V-P [23] from the literature. The line in (b) is obtained through linear regression. The dotted circles in Figure 9c highlight the samples from this study.

3. Materials and Methods

Glass samples within the quaternary system $35\text{Na}_2\text{O}-25\text{V}_2\text{O}_5-(40-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (25V), $x = 0-35$, mol%, are synthesized using the conventional melt quenching technique in 3 g batches. The precursors, Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Nb_2O_5 , and V_2O_5 , are precisely weighed and mixed in the desired stoichiometric proportions. Homogenization is achieved through 15 min of grinding in an agate mortar. The prepared reaction mixtures undergo calcination at 700°C , followed by melting in a platinum crucible under ambient air within the temperature range of 1100 to 1200°C . After a 40 min hold time at a specific temperature, black and opaque products are obtained by pouring them into a stainless-steel mould at RT. Given a weight loss of less than 1.5%, the composition of the glass batch is considered an accurate representation of the actual glass composition. The samples are designated

according to the mol% of V_2O_5 and Nb_2O_5 in the batch. For example, the glass labelled as 25V-20Nb comprises 25 mol% V_2O_5 and 20 mol% Nb_2O_5 , as outlined in Table 1.

The determination of sample density, ρ , for bulk samples is conducted at RT using Archimedes' method, with 96% ethanol employed as the immersion liquid. The molar volume, V_M , is calculated as $V_M = M/\rho$, where M represents the average molar weight of the glass.

The thermal characteristics of the prepared samples are investigated using differential thermal analysis (DTA) utilising the Mettler TGA/DSC 3+ thermobalance. Powder samples (~30 mg) are placed in a Pt crucible in an oxygen atmosphere, with a heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ over the temperature range of 25–1000 $^\circ\text{C}$. The results are analysed using the Mettler STARe 9.01 software, and the glass transition temperature (T_g) is determined for all the samples along with the first observable crystallization peak temperature (T_c).

Powder X-ray diffraction (PXRD) data are obtained using a Bruker D8 Discover diffractometer equipped with a LYNXEYE XE-T detector (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany). Data are recorded in Bragg–Brentano geometry in the 2θ range of 10° to 70° using $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5418 Å). Rietveld analysis of the diffraction patterns is performed with the HighScore X'pert HighScore Plus 3.0 program (Malvern Panalytical, Almelo, The Netherlands). The amorphous structure of the glasses is confirmed, and the partially crystallized samples with high Nb_2O_5 content (25V-30Nb and 25V-35Nb) are analysed both qualitatively and quantitatively. The quantitative analysis employs the internal standard method, using crystalline ZnO as an internal standard, with weight fractions of the amorphous and crystalline phases determined with Rietveld refinement [72]. In a system with a known amount of standard S, the weight fraction of the crystalline phase P was determined according to the following equation (Equation (2)):

$$W_P = [W_P S_P (ZMV)_P] / [S_S (ZMV)_S] \times [1 / (1 - W_S)], \quad (2)$$

where S is the scale factor, Z is the number of the formula unit within the unit cell, M is the formula unit mass, and V is the volume of the unit cell. The weight fraction of the amorphous phase was determined by the following expression (Equation (3)):

$$W_A = 1 - W_S - \Sigma W_P, \quad (3)$$

where W_S , W_P , and W_A are the weight percentages of the standard, crystalline, and amorphous phases, respectively.

Raman spectra are measured from bulk samples at RT across the spectral range of 1500–60 cm^{-1} using a Thermo Scientific DXR Raman spectrometer with a 532 nm solid-state (Nd: YAG) diode-pumped laser. The acquired Raman spectra exhibit a complex shape, analysed using a least-square fitting procedure, assuming a Gaussian shape for all bands. From the deconvoluted Raman spectra, the position and intensity of individual components are determined. The Q^n notation, denoting the number of bridging oxygen atoms per PO_4 tetrahedron ($n = 0\text{--}3$), is used to represent phosphate units. Additionally, attenuated total reflectance infrared (IR-ATR) spectra of powder samples are recorded using a Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer equipped with a diamond universal attenuated total reflectance (UATR) accessory within a spectral range of 4000–400 cm^{-1} .

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of bulk samples are acquired at RT utilising a cw-ESR EMXmicro spectrometer (Bruker), functioning in the X band (~9.83 GHz) and equipped with Xenon software. Sample weights are determined to the nearest hundredth of a milligram and the obtained EPR spectra are double-integrated, while experimental parameters are employed to normalize the areas of all spectra. Utilising Mn^{2+} as a standard, the spin concentration is determined as spin/g for all samples, and the V^{4+}/V_{total} ratio is calculated from the obtained data.

The Axia™ ChemiSEM™ Scanning Electron Microscope (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system is employed to analyse the microstructure and elemental composition of the prepared samples.

Solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) is utilised for electrical measurements. The annealed samples are crafted into ~1 mm thick disks with gold electrodes (5.4 mm in diameter) sputtered on both sides using a Sputter Coater SC7620. Electrical properties are determined by measuring complex impedance with a Novocontrol Alpha-AN Dielectric Spectrometer (Novocontrol Technologies GmbH & Co., KG, Hundsangen, Germany) across a wide range of frequencies (0.01 Hz–1 MHz) and temperatures (183 K to 513 K), maintaining a temperature control accuracy of ± 0.2 K. The obtained impedance spectra are analysed through modelling with the appropriate electrical equivalent circuit (EEC) using the complex non-linear least-squares (CNLLSQ) method and WinFIT software (version 3.2, Novocontrol Technologies GmbH & Co., KG, Hundsangen, Germany). Impedance spectra displaying a depressed semicircle are fitted using the EEC model, which includes a parallel combination of a resistor (R) and a constant phase element (CPE). In cases where impedance spectra exhibit an additional low-frequency “spur” attributed to the electrode polarization effect, the corresponding EEC model integrates a parallel R-CPE combination connected in series with another CPE.

4. Conclusions

This study investigates the influence of introducing two transition metal oxides, V_2O_5 and Nb_2O_5 , on the thermal, (micro)structural, and electrical properties of a mixed conductive glass and glass–ceramic system with the nominal composition $35Na_2O-25V_2O_5-(40-x)P_2O_5-xNb_2O_5$ ($x=0-35$, mol%). Solid-state impedance spectroscopy measurements and differential thermal analysis indicate that the initial glass is the optimal sample, exhibiting the highest values for both direct current (DC) conductivity and glass transition temperature. Our findings highlight that the gradual substitution of P_2O_5 with Nb_2O_5 impacts both DC conductivity and glass transition temperature, resulting in non-linear trends, with the lowest values observed for the glass containing 20 mol% Nb_2O_5 . An extensive analysis of the electrical properties, coupled with electron paramagnetic resonance measurements and vibrational spectroscopy results, indicates that the observed non-monotonic trend in DC conductivity arises from the transition of the electrical conductivity mechanism from mixed conductive to predominantly ionic. This is associated with a decrease in the contribution of polaronic conductivity due to two factors: the reduction in the relative number of V^{4+} ions and the structural modifications of the glass network resulting from the introduction of Nb_2O_5 . While the former results in a reduction in the $V^{5+}-V^{4+}$ pairs available for participation in the small polaron hopping mechanism, the latter disrupts the predominantly mixed vanadate–phosphate network in the initial glasses, causing the breakage of the V–O–V bonds and an increased average distance between vanadium ions. This ultimately impedes electron hopping pathways and hinders polaronic transport. The mechanism of electrical transport is additionally examined through the model-free Summerfield scaling procedure, revealing that glasses characterized by a predominantly mixed vanadate–phosphate network ($x < 10$ mol%, Region I) display mixed conductivity. Meanwhile, glasses featuring a mixed Nb–V–P glass network ($10 \text{ mol}\% \leq x \leq 20 \text{ mol}\%$, Region II) and a predominantly mixed Nb–V network ($x \geq 25 \text{ mol}\%$, Region III) reveal the dominance of the ionic conductivity mechanism. Furthermore, a comparative analysis of two analogue series with varying V_2O_5 content (10 mol% and 25 mol%) is conducted to assess the impact of V_2O_5 content on the electrical transport mechanism and to evaluate the extent of its polaronic contribution. We illustrate that at 10 mol%, V_2O_5 does not actively partake in the overall conduction process through polaronic transport, given its low concentration. However, elevating the V_2O_5 content to 25 mol% leads to a substantial enhancement in DC conductivity (a jump by more than two orders of magnitude), attributed to the significant contribution of V_2O_5 to the total conductivity via polaron transport. The results of this study offer valuable insights into the mixed conductive glass and glass–ceramic Na–V–P–Nb-based systems. They showcase the capability to modify the mechanism of electrical conductivity through straightforward adjustments in composition, a crucial aspect in the

design and development of novel cathode materials for sodium-ion batteries composed of glassy and glass–ceramic materials.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms25053005/s1>.

Author Contributions: Conceptualization, J.P. and L.P.; methodology, P.M., L.K., Ž.S., J.P. and L.P.; software, S.M., T.K., M.M. and Ž.S.; validation, S.M., T.K., M.M., P.M., L.K., Ž.S., J.P. and L.P.; formal analysis, S.M., T.K., M.M., P.M., L.K., Ž.S., J.P. and L.P.; investigation, S.M., T.K., M.M., P.M., L.K., Ž.S., J.P. and L.P.; data curation, S.M., T.K., M.M., P.M., L.K. and Ž.S.; writing—original draft preparation, S.M., J.P. and L.P.; writing—review and editing, S.M., T.K., P.M., L.K., Ž.S., J.P. and L.P.; visualization, S.M., M.M., Ž.S., J.P. and L.P.; supervision, J.P. and L.P.; project administration, J.P. and L.P.; funding acquisition, J.P. and L.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research is supported by the Croatian Science Foundation, POLAR-ION-GLASS project IP-2018-01-5425 and DOK-2021-02-9665. S.M., J.P., and L.P. are grateful for the donation from the Croatian Academy of Science and Arts (HAZU) 2019, 2022.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available from the corresponding author upon request.

Acknowledgments: J.P. and Ž.S. acknowledge the support of project CluK (Grant KK.01.1.1.02.0016) and CeNIKS (Grant No. KK.01.1.1.02.0013), respectively, co-financed by the Croatian government and the European Union through the European Regional Development Fund, Competitiveness and Cohesion Operational Programme. The authors acknowledge the use of SEM Thermo Fisher Scientific model Axia™ ChemiSEM™ at the Ruđer Bošković Institute delivered by the project OZIP (Grant Ag. No. KK.01.1.1.11.0001) co-financed by the European Union from the European Regional Development Fund.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Singh, A.N.; Islam, M.; Meena, A.; Faizan, M.; Han, D.; Bathula, C.; Hajibabaei, A.; Anand, R.; Nam, K.-W. Unleashing the Potential of Sodium-Ion Batteries: Current State and Future Directions for Sustainable Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2304617. [CrossRef]
2. Zhao, C.; Liu, L.; Qi, X.; Lu, Y.; Wu, F.; Zhao, J.; Yu, Y.; Hu, Y.-S.; Chen, L. Solid-State Sodium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703012. [CrossRef]
3. Austin, I.G.; Mott, N.F. Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials. *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 41–102. [CrossRef]
4. Thirupathi, R.; Kumari, V.; Chakrabarty, S.; Omar, S. Recent Progress and Prospects of NASICON Framework Electrodes for Na-Ion Batteries. *Prog. Mater. Sci.* **2023**, *137*, 101128. [CrossRef]
5. Zhou, Q.; Wang, L.; Li, W.; Zhao, K.; Liu, M.; Wu, Q.; Yang, Y.; He, G.; Parkin, I.P.; Shearing, P.R.; et al. Sodium Superionic Conductors (NASICONs) as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2021**, *4*, 793–823. [CrossRef]
6. Novikova, S.A.; Larkovich, R.V.; Chekannikov, A.A.; Kulova, T.L.; Skundin, A.M.; Yaroslavl'tsev, A.B. Electrical Conductivity and Electrochemical Characteristics of Na₃V₂(PO₄)₃-Based NASICON-Type Materials. *Inorg. Mater.* **2018**, *54*, 794–804. [CrossRef]
7. Zheng, W.; Gao, R.; Zhou, T.; Huang, X. Enhanced Electrochemical Performance of Na₃V₂(PO₄)₃ with Ni²⁺ Doping by a Spray Drying-Assisted Process for Sodium Ion Batteries. *Solid State Ion.* **2018**, *324*, 183–190. [CrossRef]
8. Liu, X.; Feng, G.; Wu, Z.; Yang, Z.; Yang, S.; Guo, X.; Zhang, S.; Xu, X.; Zhong, B.; Yamauchi, Y. Enhanced Sodium Storage Property of Sodium Vanadium Phosphate via Simultaneous Carbon Coating and Nb⁵⁺ Doping. *Chem. Eng. J.* **2020**, *386*, 123953. [CrossRef]
9. Bi, L.; Liu, X.; Li, X.; Chen, B.; Zheng, Q.; Xie, F.; Huo, Y.; Lin, D. Modulation of the Crystal Structure and Ultralong Life Span of a Na₃V₂(PO₄)₃-Based Cathode for a High-Performance Sodium-Ion Battery by Niobium–Vanadium Substitution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 21039–21046. [CrossRef]
10. Rao, X.; Wang, J.; Yang, M.-A.; Zhao, H.; Li, Z. A Superior Na₃V₂(PO₄)₃-Based Cathode Enhanced by Nb-Doping for High-Performance Sodium-Ion Battery. *APL Mater.* **2022**, *10*, 010701. [CrossRef]
11. Li, X.; Huang, Y.; Wang, J.; Miao, L.; Li, Y.; Liu, Y.; Qiu, Y.; Fang, C.; Han, J.; Huang, Y. High Valence Mo-Doped Na₃V₂(PO₄)₃/C as a High Rate and Stable Cycle-Life Cathode for Sodium Battery. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1390–1396. [CrossRef]
12. Sun, S.; Chen, Y.; Cheng, J.; Tian, Z.; Wang, C.; Wu, G.; Liu, C.; Wang, Y.; Guo, L. Constructing Dimensional Gradient Structure of Na₃V₂(PO₄)₃/C@CNTs-WC by Wolfram Substitution for Superior Sodium Storage. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 130453. [CrossRef]

13. Gandhi, S.; Chidambara Swamy Vaddadi, V.S.; Sripada Panda, S.S.; Goona, N.K.; Parne, S.R.; Lakavat, M.; Bhaumik, A. Recent Progress in the Development of Glass and Glass-Ceramic Cathode/Solid Electrolyte Materials for next-Generation High Capacity All-Solid-State Sodium-Ion Batteries: A Review. *J. Power Sources* **2022**, *521*, 230930. [\[CrossRef\]](#)
14. Wang, Z.; Luo, S.; Zhang, X.; Guo, S.; Li, P.; Yan, S. Glass and Glass Ceramic Electrodes and Solid Electrolyte Materials for Lithium Ion Batteries: A Review. *J. Non-Cryst. Solids* **2023**, *619*, 122581. [\[CrossRef\]](#)
15. Wasiucione, M.; Garbarczyk, J.; Kurek, P.; Jakubowski, W. Electrical Properties of Glasses of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ System. *Solid State Ion.* **1994**, *70–71*, 346–349. [\[CrossRef\]](#)
16. Ungureanu, M.C.; Lévy, M.; Souquet, J.L. Mixed Conductivity of Glasses in the $\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ System. *Ionics* **1998**, *4*, 200–206. [\[CrossRef\]](#)
17. Barczyński, R.J.; Murawski, L. Mixed Electronic-Ionic Conductivity in Vanadate Oxide Glasses Containing Alkaline Ions. *Mater. Sci. Pol.* **2006**, *24*, 221–227.
18. Barczyński, R.J.; Król, P.; Murawski, L. Ac and Dc Conductivities in $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glasses Containing Alkaline Ions. *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 1965–1967. [\[CrossRef\]](#)
19. Garbarczyk, J.E.; Wasiucione, M.; Jóźwiak, P.; Tykarski, L.; Nowiński, J.L. Studies of $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glasses by DSC, EPR and Impedance Spectroscopy. *Solid State Ion.* **2002**, *154–155*, 367–373. [\[CrossRef\]](#)
20. Jozwiak, P.; Garbarczyk, J.E. Mixed Electronic-Ionic Conductivity in the Glasses of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ System. *Solid State Ion.* **2005**, *176*, 2163–2166. [\[CrossRef\]](#)
21. Takahashi, H.; Karasawa, T.; Sakuma, T.; Garbarczyk, J.E. Electrical Conduction in the Vitreous and Crystallized $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ System. *Solid State Ion.* **2010**, *181*, 27–32. [\[CrossRef\]](#)
22. 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 9761–9772. [\[CrossRef\]](#)
23. Kubuki, S.; Osouda, K.; Ali, A.S.; Khan, I.; Zhang, B.; Kitajou, A.; Okada, S.; Okabayashi, J.; Homonnay, Z.; Kuzmann, E.; et al. 57Fe-Mössbauer and XAFS Studies of Conductive Sodium Phospho-Vanadate Glass as a Cathode Active Material for Na-Ion Batteries with Large Capacity. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *570*, 120998. [\[CrossRef\]](#)
24. Pavić, L.; Šantić, A.; Nikolić, J.; Mošner, P.; Koudelka, L.; Pajić, D.; Moguš-Milanković, A. Nature of Mixed Electrical Transport in $\text{Ag}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ Glasses Containing WO_3 and MoO_3 . *Electrochim. Acta* **2018**, *276*, 434–445. [\[CrossRef\]](#)
25. Nikolić, J.; Pavić, L.; Šantić, A.; Mošner, P.; Koudelka, L.; Pajić, D.; Moguš-Milanković, A. Novel Insights into Electrical Transport Mechanism in Ionic-Polaronic Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 1221–1235. [\[CrossRef\]](#)
26. 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 Mater.* **2019**, *175*, 46–54. [\[CrossRef\]](#)
27. Marijan, S.; Razum, M.; Klaser, T.; Mošner, P.; Koudelka, L.; Skoko, Ž.; Pisk, J.; Pavić, L. Tailoring Structure for Improved Sodium Mobility and Electrical Properties in $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass(ES)-(Ceramics). *J. Phys. Chem. Solids* **2023**, *181*, 111461. [\[CrossRef\]](#)
28. Chowdari, B.V.R.; Radhakrishnan, K. Electrical and Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Based Solid Electrolytes. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *110*, 101–110. [\[CrossRef\]](#)
29. Flambard, A.; Videau, J.J.; Delevoye, L.; Cardinal, T.; Labrugère, C.; Rivero, C.A.; Couzi, M.; Montagne, L. Structure and Nonlinear Optical Properties of Sodium-Niobium Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 3540–3547. [\[CrossRef\]](#)
30. Honma, T.; Okamoto, M.; Togashi, T.; Ito, N.; Shinozaki, K.; Komatsu, T. Electrical Conductivity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass and Fabrication of Glass-Ceramic Composites with NASICON Type $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. *Solid State Ion.* **2015**, *269*, 19–23. [\[CrossRef\]](#)
31. Benyounoussy, S.; Bih, L.; Muñoz, F.; Rubio-Marcos, F.; Naji, M.; El Bouari, A. Structure, Dielectric, and Energy Storage Behaviors of the Lossy Glass-Ceramics Obtained from $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glassy-System. *Phase Transit.* **2021**, *94*, 634–650. [\[CrossRef\]](#)
32. Senapati, A.; Barik, S.K.; Venkata Krishnan, R.; Chakraborty, S.; Jena, H. Studies on Synthesis, Structural and Thermal Properties of Sodium Niobium Phosphate Glasses for Nuclear Waste Immobilization Applications. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2023**, *148*, 355–369. [\[CrossRef\]](#)
33. Mošner, P.; Hostinský, T.; Koudelka, L. Thermal, Structural and Crystallization Study of $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Glasses. *J. Solid State Chem.* **2022**, *316*, 123545. [\[CrossRef\]](#)
34. Koudelka, L.; Kalenda, P.; Mošner, P.; Montagne, L.; Revel, B. Potassium Niobate-Phosphate Glasses and Glass-Ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *572*, 121091. [\[CrossRef\]](#)
35. Lide, D.R. (Ed.) Bond Strengths in Diatomic Molecules. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Internet Version 2005; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005.
36. Bih, L.; Azrou, M.; Manoun, B.; Graça, M.P.F.; Valente, M.A. Raman Spectroscopy, X-Ray, SEM, and DTA Analysis of Alkali-Phosphate Glasses Containing WO_3 and Nb_2O_5 . *J. Spectrosc.* **2013**, *2013*, 123519. [\[CrossRef\]](#)
37. Zheng, Q.; Zhang, Y.; Montazerian, M.; Gulbiten, O.; Mauro, J.C.; Zanolto, E.D.; Yue, Y. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7848–7939. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
38. Craig, D.C.; Stephenson, N.C. The Structure of the Bronze $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ and the Geometry of Ferroelectric Domains. *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 89–100. [\[CrossRef\]](#)
39. Benyounoussy, S.; Bih, L.; Muñoz, F.; Rubio-Marcos, F.; EL Bouari, A. Effect of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass Additive on the Structure, Dielectric and Energy Storage Performances of Sodium Niobate Ceramics. *Heliyon* **2021**, *7*, e07113. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)

40. Razum, M.; Pavić, L.; Ghussn, L.; Moguš-Milanković, A.; Šantić, A. Transport of Potassium Ions in Niobium Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 4669–4678. [\[CrossRef\]](#)
41. Rambo, C.R.; Ghussn, L.; Sene, F.F.; Martinelli, J.R. Manufacturing of Porous Niobium Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3739–3743. [\[CrossRef\]](#)
42. Attafi, Y.; Liu, S. Conductivity and Dielectric Properties of $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses with Varying Amounts of Nb_2O_5 . *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *447*, 74–79. [\[CrossRef\]](#)
43. Wang, B.; Greenblatt, M.; Yan, J. Ionic Conductivities of Crystalline and Glassy $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ and Crystalline $\text{Na}_6\text{Nb}_2\text{P}_6\text{O}_{23}$. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 85–89. [\[CrossRef\]](#)
44. Chu, C.M.; Wu, J.J.; Yung, S.W.; Chin, T.S.; Zhang, T.; Wu, F.B. Optical and Structural Properties of Sr–Nb–Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 939–945. [\[CrossRef\]](#)
45. Iordanova, R.; Milanova, M.; Aleksandrov, L.; Shinozaki, K.; Komatsu, T. Structural Study of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2020**, *543*, 120132. [\[CrossRef\]](#)
46. Karam, L.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Bondu, F.; Lepicard, A.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Richardson, K.; Dussauze, M. The Effect of the Sodium Content on the Structure and the Optical Properties of Thermally Poled Sodium and Niobium Borophosphate Glasses. *J. Appl. Phys.* **2020**, *128*, 043106. [\[CrossRef\]](#)
47. Teixeira, Z.; Alves, O.L.; Mazali, I.O. Structure, Thermal Behavior, Chemical Durability, and Optical Properties of the $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glass System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 256–263. [\[CrossRef\]](#)
48. Chrissanthopoulos, A.; Pouchan, C.; Papatheodorou, G.N. Structural Investigation of Vanadium-Sodium Metaphosphate Glasses. *Zeitschrift für Naturforschung A* **2001**, *56*, 773–776. [\[CrossRef\]](#)
49. Hejda, P.; Holubová, J.; Černošek, Z.; Černošková, E. The Structure and Properties of Vanadium Zinc Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, *462*, 65–71. [\[CrossRef\]](#)
50. Du, M.; Huang, K.; Guo, Y.; Xie, Z.; Jiang, H.; Li, C.; Chen, Y. High Specific Capacity Lithium Ion Battery Cathode Material Prepared by Synthesizing Vanadate–Phosphate Glass in Reducing Atmosphere. *J. Power Sources* **2019**, *424*, 91–99. [\[CrossRef\]](#)
51. Zhao, Z.; Gao, X.; Wachs, I.E. Comparative Study of Bulk and Supported V–Mo–Te–Nb–O Mixed Metal Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6333–6342. [\[CrossRef\]](#)
52. Srikumar, T.; Srinvasa Rao, C.; Gandhi, Y.; Venkatramaiah, N.; Ravikumar, V.; Veeraiah, N. Microstructural, Dielectric and Spectroscopic Properties of $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Glass System Crystallized with V_2O_5 . *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 190–200. [\[CrossRef\]](#)
53. Rao, K.J.; Sobha, K.C.; Kumar, S. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Glasses with NASICON-Type Chemistry. *J. Chem. Sci.* **2001**, *113*, 497–514. [\[CrossRef\]](#)
54. Ferreira, B.; Fargin, E.; Manaud, J.P.; Flem, G.L.; Rodriguez, V.; Buffeteau, T. Second Harmonic Generation Induced by Poling in Borophosphate Bulk and Thin Film Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *343*, 121–130. [\[CrossRef\]](#)
55. Pereira, R.R.; Aquino, F.T.; Ferrier, A.; Goldner, P.; Gonçalves, R.R. Nanostructured Rare Earth Doped Nb_2O_5 : Structural, Optical Properties and Their Correlation with Photonic Applications. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 707–717. [\[CrossRef\]](#)
56. Ardelean, I.; Rusu, D.; Andronache, C.; Ciobotă, V. Raman Study of $x\text{MeO} \cdot (100-x)[\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ ($\text{MeO} \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ or V_2O_5) Glass Systems. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3301–3304. [\[CrossRef\]](#)
57. Dimitrov, V.; Dimitriev, Y. Structure of Glasses in $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ System. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *122*, 133–138. [\[CrossRef\]](#)
58. Hayakawa, S.; Yoko, T.; Sakka, S. IR and NMR Structural Studies on Lead Vanadate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *183*, 73–84. [\[CrossRef\]](#)
59. Assem, E.E.; Elmehasseb, I. Structure, Magnetic, and Electrical Studies on Vanadium Phosphate Glasses Containing Different Oxides. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 2071–2076. [\[CrossRef\]](#)
60. Rair, D.; Rochdi, A.; Majjane, A.; Jermoumi, T.; Chahine, A.; Touhami, M.E. Synthesis and Study by FTIR, ^{31}P NMR and Electrochemical Impedance Spectroscopy of Vanadium Zinc Phosphate Glasses Prepared by Sol–Gel Route. *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *432*, 459–465. [\[CrossRef\]](#)
61. Komatsu, T.; Honma, T.; Tasheva, T.; Dimitrov, V. Structural Role of Nb_2O_5 in Glass-Forming Ability, Electronic Polarizability and Nanocrystallization in Glasses: A Review. *J. Non-Cryst. Solids* **2022**, *581*, 121414. [\[CrossRef\]](#)
62. Moustafa, Y.M.; El-Egili, K. Infrared Spectra of Sodium Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *240*, 144–153. [\[CrossRef\]](#)
63. Muñoz, F.; Rocherullé, J.; Ahmed, I.; Hu, L. Phosphate Glasses. In *Springer Handbook of Glass*; Musgraves, J.D., Hu, J., Calvez, L., Eds.; Springer Handbooks; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2019; pp. 553–594. ISBN 978-3-319-93728-1.
64. Tricot, G.; Montagne, L.; Delevoye, L.; Palavit, G.; Kostoj, V. Redox and Structure of Sodium–Vanadophosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *345–346*, 56–60. [\[CrossRef\]](#)
65. Tricot, G.; Vezin, H. Description of the Intermediate Length Scale Structural Motifs in Sodium Vanado-Phosphate Glasses by Magnetic Resonance Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1421–1427. [\[CrossRef\]](#)
66. Duffy, J.A. Redox Equilibria in Glass. *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *196*, 45–50. [\[CrossRef\]](#)
67. Murawski, L.; Chung, C.H.; Mackenzie, J.D. Electrical Properties of Semiconducting Oxide Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1979**, *32*, 91–104. [\[CrossRef\]](#)
68. Saiko, I.A.; Saetova, N.S.; Raskovalov, A.A.; Il'ina, E.A.; Molchanova, N.G.; Kadyrova, N.I. Hopping Conductivity in $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses: Experiment and Non-Constant Force Field Molecular Dynamics. *Solid State Ion.* **2020**, *345*, 115180. [\[CrossRef\]](#)

69. Razum, M.; Pavić, L.; Pajić, D.; Pisk, J.; Mošner, P.; Koudelka, L.; Šantić, A. Casting a New Light on the Polaronic Transport in Vanadate-Phosphate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **2024**. *submitted*.
70. Summerfield, S. Universal Low-Frequency Behaviour in the a.c. Hopping Conductivity of Disordered Systems. *Philos. Mag. B* **1985**, *52*, 9–22. [[CrossRef](#)]
71. Meyer, W.V.; Neldel, H. Über die Beziehungen Zwischen der Energiekonstanten und der Mengenkosten a in der Leitwerths Temperaturformel Bei Oxydischen Halbleitern. *Z. Tech. Phys.* **1937**, *18*, 588–593.
72. De La Torre, A.G.; Bruque, S.; Aranda, M.A.G. Rietveld Quantitative Amorphous Content Analysis. *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 196–202. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



Peculiar catalytic properties of oxide glass-(ceramics) in epoxidation reactions

Jana Pisk^{a,*}, Sara Marijan^b, Teodoro Klaser^b, Petr Mošner^c, Ladislav Koudelka^c,
Dominique Agustin^{d,e}, Željko Skoko^f, Luka Pavić^{b,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvátovac 102a, Zagreb 10000, Croatia

^b Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb 10000, Croatia

^c Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice 53210, Czech Republic

^d LCC-CNRS (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 Route de Narbonne, BP44099, Toulouse 31077, CEDEX 4, France

^e Department of Chemistry, IUT Paul Sabatier, Université Paul Sabatier, University of Toulouse, Av. G. Pompidou, CS20258, Castres 81104, France

^f Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička 32, Zagreb 10000, Croatia

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate-based glass-(ceramics)
(Ep)oxidation
Catalysis
Impedance spectroscopy
Semiconductor inorganic material

ABSTRACT

Glass-(ceramic) samples were prepared by melting mixtures of $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ in various molar ratios, and their catalytic performances were correlated to the structural, thermal, and electrical properties. The catalysts were tested in an epoxidation reaction, with *tert*-butyl hydroperoxide in decane and water as oxidants. Samples containing the highest vanadium content are highlighted as the best catalysts (cyclooctene conversion 70–90 %), highly selective towards the desired epoxide (70–80 %). At the same time, high electrical conductivity is observed with the value of $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ @30 °C, which is 4–6 orders of magnitude higher in comparison to other studied samples.

Introduction

Phosphate-based glassy- and glass-ceramic materials have generated increasing attention as promising contenders for solid electrolytes and/or electrode materials due to their favourable properties. Glass is a non-equilibrium, non-crystalline condensed state of matter exhibiting a glass transition with short-range order, but long-range disorder [1]. Glasses containing alkali oxides possess ionic conductivity, linked to the concentration and mobility of alkali ions. The mobility, in turn, is influenced by the disordered interaction between diffuse cations and the structural units of the glass. Furthermore, studies have demonstrated that glasses incorporating transition metal (TM) oxides, such as Fe_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 , and MoO_3 , exhibit electronic conductivity described by *small polaron hopping* mechanism, when TM exists in two oxidation states [2–4]. Such TM oxides are also known to serve as conditional formers, impacting the electrical properties not only through active participation in polaron transport but also by modifying the structure of the glass network [5–8].

Conversely, thermally induced or spontaneous crystallization of glass systems leads to the formation of composite materials, known as glass-ceramics [9–12]. It is well known that nanomaterials usually have

different properties than the corresponding bulk materials. These materials consist of a glassy matrix in which one or multiple crystalline phases are embedded, and, as such offer enhanced properties when compared to their glass counterparts [13–18].

Despite the extensive knowledge and research on the electrical properties of glass-ceramics, there is a significant limitation in the exploration of their catalytic applications. For example, bulk mixed metal oxides are commonly used in industry for various oxidation reactions, where catalytic reactions generally occur at active sites on the surface of heterogeneous catalysts [19]. It is well known that the specific activity of the active phase in a supported catalyst depends directly on its intrinsic activity and its specific surface area [20]. Bulk V–P–O catalysts are employed for the oxidation of *n*-butane to maleic anhydride [21]. Further, mixed metal oxide catalysts such as Mo–V–Nb–O and M–V–Nb–Te–O have proven efficiency in the oxidative dehydrogenation of propane to propylene and oxidation of propane to acrylonitrile, respectively [22,23]. Bulk vanadates have attracted attention due to their higher activity, selectivity, and greater stability at high temperatures compared to bulk mixed metal molybdates [24], specifically in the oxidation of methanol to formaldehyde. Nb–V mixed oxide catalysts were also used in the process of oxidative dehydrogenation of ethane

* Corresponding authors.

E-mail addresses: jana.pisk@chem.pmf.hr (J. Pisk), lpavic@irb.hr (L. Pavić).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122780>

Received 18 September 2023; Received in revised form 13 November 2023; Accepted 15 December 2023

Available online 23 December 2023

0022-3093/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

and propane [25]. Additionally, ternary-system glasses, containing V_2O_5 were employed as catalysts for stearic and linoleic acid oxidation [26, 27].

Building upon our previous expertise with vanadium, molybdenum or tungsten (TMO) molecular catalysts employed in the ep(oxidation) reactions, followed by great performances in terms of activity and selectivity [28–32], we decided to investigate the potential of glass-(ceramic)-based materials as catalysts in similar oxidation processes. Specifically, the utilization of TBHP in decane is anticipated to yield superior conversion and selectivity outcomes in comparison with TBHP in a water media [30]. This approach represents an innovative extension of glass-(ceramics) applications, as they are primarily used as catalyst supports. A recent study by Stolar et al. [33] demonstrated that amorphous ZnCu-MOF-74 exhibited comparable selectivity to industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ benchmarks for methanol formation, highlighting the advantages of employing amorphous materials as catalysts. Therefore, exploring glass-(ceramics) as direct catalysts offers a challenging and pioneering approach, expanding the scope of research in this field. Moreover, the melt quenching technique, a cost-effective and rapid method, proves invaluable in crafting these materials. It simplifies the preparation of large quantities, crucial for applications like catalysis and large-scale industrial use. Notably, its high reproducibility and the ease of fine-tuning material properties through simple compositional adjustments further enhance its appeal.

Experimental

Based on the above-mentioned, a set of samples was prepared by mixing several precursors and melt-quenched to stainless-steel mould @RT thus leading to amorphous glasses and glass-ceramics Na₂O-V₂O₅-(Al₂O₃)-P₂O₅-Nb₂O₅ in different molar ratios (see SI, Table 1). The samples are labelled according to the amount of each oxide in the batch, e.g., 35Na-10V-35P-20Nb glass contains 35 mol% of Na₂O, 10 mol% V₂O₅, 35 mol% P₂O₅, and 20 mol% Nb₂O₅. The PXRD analysis (see SI, Fig. S1 and Table S2) reveals the amorphous nature of all studied glasses, except samples 55V-10P-35Na and 70V-10P-20Na which are partially crystallized. Glass-ceramic 55V-10P-35Na contains crystal phase Na_{1.164}V₃O₈ (164,514-ICSD) [34] embedded in an amorphous matrix, whereas in glass-ceramic 70V-10P-20Na, the presence of crystal phase Na_{0.33}V₂O₅ (239,391-ICSD) [35] in a residual glass matrix is observed.

All samples were tested as catalysts using TBHP in decane as oxidant, $n(\text{catalyst}) = 0.0018$ mol. The three best catalysts were further tested under the following reactions: (ii) the use of TBHP in decane as oxidant, $n(\text{catalyst}) = 0.0009$ mol, and (iii) the use of TBHP in water, $n(\text{catalyst}) = 0.0009$ mol. The ratio $n(\text{cyclooctene}):n(\text{oxidant}) = 0.02$ mol:0.04 mol remained unchanged during each applied protocol.

Results and discussion

The first catalytic profile is presented in Fig. 1. As seen, the most active catalysts are 70V-10P-20Nb, followed by 70V-10P-20Na and, 55V-10P-35Na, cyclooctene conversion ranging between 73 and 90 %. Other tested catalysts did not show good catalytic profiles, with cyclooctene conversion remaining between 26 and 30 % after 6 h of the

Table 1

DC conductivity, σ_{DC} , activation energy, E_{DC} , pre-exponential factor, σ_0^* .

Sample	$\sigma_{DC}@30^\circ\text{C} / \text{S cm}^{-1}$ $\pm 1\%$	E_{DC} / eV $\pm 1\%$	$\log(\sigma_0^* (\text{S cm}^{-1} \text{K}))$ $\pm 1\%$
70V-10P-20Na	1.34×10^{-5}	0.36	3.58
55V-10P-35Na	5.50×10^{-9}	0.48	2.09
70V-10P-20Nb	1.34×10^{-5}	0.33	3.49
35Na-10V-35P-20Nb	3.29×10^{-10}	0.65	4.39
35Na-25V-20P-20Nb	2.37×10^{-11}	0.74	4.16
35Na-10Al-35P-20Nb	3.44×10^{-9}	0.62	4.26
35Na-45P-20Nb	1.08×10^{-8}	0.61	4.70

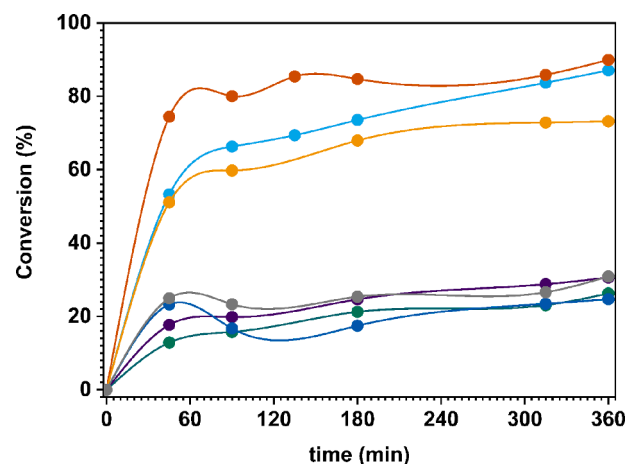


Fig. 1. Converted cyclooctene vs. time with tested catalysts, from up to down: 70V-10P-20Nb orange curve, 70V-10P-20Na light blue curve, 55V-10P-35Na yellow curve, 35Na-10V-35P-20Nb grey curve, 35Na-45P-20Nb purple curve, 35Na-10Al-35P-20Nb green curve, and 35Na-25V-20P-20Nb dark blue curve. $n(\text{catalyst}) = 0.0018$ mol. TBHP in decane was used as the oxidizing agent. Temperature: 80 °C. The lines connecting data points are drawn as a guide to the eye. The error bars are at most of the order of the symbol size.

reaction. Since the catalysts were partially soluble in the reaction media, we halved their quantity and compared the results with the initial catalytic protocol. Surprisingly, the activity of the samples 70V-10P-20Na and 55V-10P-35Na remained almost the same, while for the sample 70V-10P-20Nb conversion slightly decreased from 90 to 80 % (Fig. 2).

In light of the obtained result, another oxidant, TBHP in water was tested, in order to analyse the influence of the oxide carrier, i.e. decane or water. As can be noticed from Fig. 2, the activity of all three samples is better when the TBHP in decane is used as an oxidant, although the catalytic activities with TBHP in water show very good results, varying from 85 to 62 %.

Furthermore, selectivity towards epoxide is very high for the samples 70V-10P-20Nb, 70V-10P-20Na, and 55V-10P-35Na (see SI, Fig. S2). The selectivity toward epoxide for the sample 70V-10P-20Na is the highest, 77 %, no matter the catalytic protocol applied (amount of catalyst vs oxidant used). For the sample 70V-10P-20Nb, the selectivity is slightly

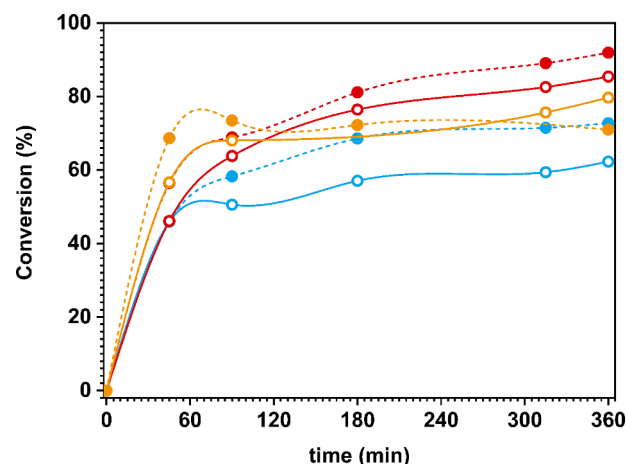


Fig. 2. The influence of oxidizing agent. Converted cyclooctene vs. time with tested catalysts, from up to down: 70V-10P-20Nb yellow curve, 70V-10P-20Na red curve, 55V-10P-35Na blue curve. Full symbols present the reactions in which the oxidizing agent was TBHP in water, while empty symbols present the reactions in which the oxidizing agent was TBHP in decane. $n(\text{catalyst}) = 0.0009$ mol. Temperature: 80 °C. The lines connecting data points are drawn as a guide to the eye. The error bars are at most of the order of the symbol size.

higher in decane, 67 % vs. 58 % in water. On the other hand, the sample 55V-10P-35Na has the lowest selectivity between all three samples, no matter the choice of oxidant (around 60 %). The epoxide selectivity for the samples 35Na-10V-35P-20Nb, 35Na-10Al-35P-20Nb, and 35Na-25V-20P-20Nb is around 40 %, while for the sample 35Na-45P-20Nb shows the lowest value, 28 %. Due to the fact that the catalysts tested in the reaction with TBHP in decane, $n(\text{catalyst}) = 0.018 \text{ mmol}$, were slightly soluble in the reaction media, it was possible to isolate them by filtration at the end of the reaction, in order to study their structural stability. As seen in Fig. 3, the IR-ATR spectra of the catalyst before and after the reaction remain unchanged, showing the stability of the species. Since the catalysts 70V-10P-20Nb and 70V-10P-20Na showed the best catalytic activity, further reactions with the recycled catalysts were performed. It should be mentioned that more than 85% of the starting material could be recovered and reused in the 2nd run.

Catalytic profiles of the reaction with recycled catalysts are shown in Fig. S3, see SI. The catalytic activity of both catalysts is slightly lowered in the 2nd run, but is still quite high, 72 % for the catalyst 70V-10P-20Nb and 67 % for the catalyst 70V-10P-20Na. On the other hand, selectivity towards epoxide, in the epoxidation reaction with TBHP in decane is around 70 %, being still high.

The comparison of catalytic performance results between these materials and previously published ones involving a vanadium molecular catalyst is not straightforward and presents a challenging task due to the intricate nature of the systems. The best mononuclear vanadium molecular catalysts, in the reactions with 0.05 mol% [V] loading, and TBHP in water, provided the activity of 87 % and a selectivity towards epoxide of 30 % [28]. On the other hand, the dinuclear vanadium molecular catalyst, under the same conditions, provided cyclooctene conversion of 98 % and a selectivity parameter of 83 % [29].

The obtained catalytic results can be correlated with the structural and electrical properties. The materials with the best catalytic properties are samples with the highest vanadium content, which supports the concept that vanadium-based materials are highly active as catalysts in the epoxidation processes. Further, the samples 70V-10P-20Nb and 70V-10P-20Na show almost the same activity at the end of the reaction when using TBHP in decane with 0.0018 mol of catalyst. When diminishing the amount of catalyst to its half (0.009 mol), the difference in the activity becomes more pronounced, being mostly the same for 70V-10P-20Na and lower for the sample 70V-10P-20Nb. The observed behaviour can be linked with structure, as abovementioned, the glass-ceramic 70V-10P-20Na consists of 57 wt% of the crystalline phase $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$.

embedded in an amorphous glass matrix (43 wt%), while the sample 70V-10P-20Nb is purely amorphous (see SI, Fig. S1 and Table S2).

Raman spectra of the samples rich in vanadium, 70V-10P-20Nb and 70V-10P-20Na, closely resemble each other and are dominated by the signals corresponding to different vibrational modes of vanadate units connected into chains (see SI, Fig. S4), possibly providing the positive catalytic behaviour. The signal between 950 and 1050 cm^{-1} corresponds to symmetric stretching vibrations of the double $\text{V}=\text{O}$ bond, whereas the broad signal between 600 and 950 cm^{-1} consists of overlapping signals describing vibrations of $\text{V}-\text{O}$ and $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ in chains. In addition, the presence of a crystalline phase in the amorphous matrix for sample 70V-10P-20Na, and on the other hand Nb_2O_5 as network modifier for the sample 70V-10P-20Nb, seem to additionally contribute to the catalytic activity, resulting in similar catalytic profiles of both samples. The 55V-10P-35Na sample, featuring the crystal phase $\text{Na}_{1.164}\text{V}_3\text{O}_8$, also demonstrates a high cyclooctene conversion parameter. This is attributed to its rich vanadium loading, leading to a glass-ceramic network with vanadate units connected into chains (see Fig. 3 and SI, Fig. S3). Nevertheless, as anticipated, the catalytic activity is lower compared to the samples with a higher vanadium content.

Alongside catalytic testing, the electrical properties of all prepared samples were assessed using Solid-State Impedance Spectroscopy (SS-IS). A detailed analysis of the conductivity spectra (see SI, Fig. S5) and complex impedance plots (see SI, Fig. S6) along with Arrhenius plots (see SI, Fig. S7) is provided in the SI. The corresponding values of DC conductivity, σ_{DC} , @30 °C and activation energy for DC conductivity, E_{DC} , are given in Table 1.

The samples rich in vanadium show high DC conductivity, with a value of $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ @30 °C, which is 4–6 orders of magnitude higher in comparison to other studied samples. The 55V-10P-35Na sample exhibits a lower value of DC conductivity, around $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$, related to a limited degree of crystallinity (14 wt% $\text{Na}_{1.164}\text{V}_3\text{O}_8$), hindering the formation of efficient conducting pathways through the crystalline grains. At the same time, the amorphous matrix becomes deficient in $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ pairs, resulting in lower DC conductivity.

The temperature dependence of σ_{DC} exhibits Arrhenius-like behaviour (see SI, Fig. S7) and it shows an increase with rising temperature, resembling the behaviour observed in semiconducting materials. The values of E_{DC} , determined from the slopes of $\log(\sigma_{\text{DC}}T)$ vs $1000/T$, fall within the range of 0.33–0.74 eV, aligning with reported values for sodium phosphate-based glasses containing niobium [36–38] and vanadium [38–42]. The observed trend in activation energy depending on

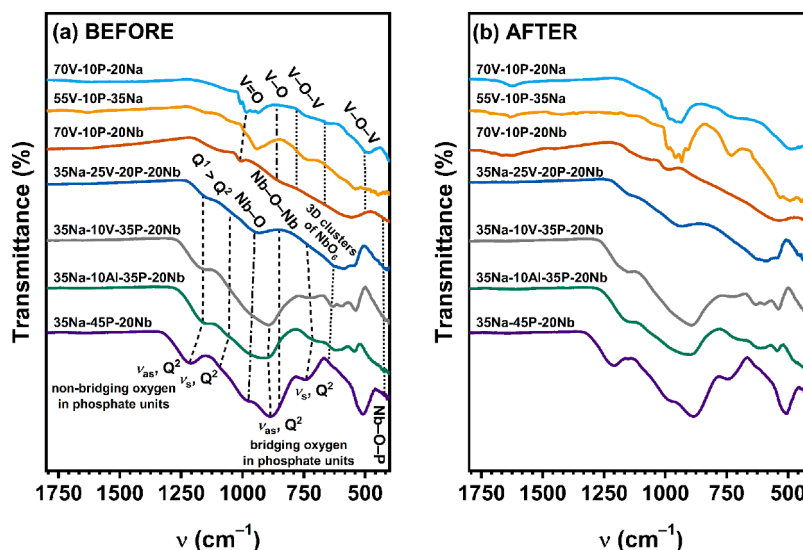


Fig. 3. IR-ATR spectra of glass-(ceramic) samples from this study (a) before and (b) after the catalytic reactions. The IR spectra of all glass-(ceramic) samples remain unchanged before and after the catalytic reactions which indicates the stability of these materials under the given reaction conditions.

composition aligns well with the different electrical conductivity mechanisms exhibited for these samples, as detailed in SI. Particularly, samples demonstrating pure and predominantly polaronic conductivity exhibit the lowest E_{DC} values, ranging from 0.33–0.48 eV, whereas samples with pure and predominantly ionic conductivity display E_{DC} values within the range of 0.61–0.74 eV.

Conclusions

To sum up, the best catalytic performance is, at the same time, followed by high electrical conductivity. The presented investigation provided multifunctional material that can be used at the same time as a catalyst and cathode material in batteries. To the best of our knowledge, the presented investigation is the first example of the correlation between structural, electrical, and catalytic properties of glass and glass-ceramics systems. The obtained catalytic results highlight three catalysts, 70V-10P-20Nb, followed by 70V-10P-20Na and, 55V-10P-35Na as highly active and selective for cyclooctene epoxidation, under different conditions. It can be concluded that vanadium loading is crucial for catalytic activity and can be linked to the high electrical properties of the prepared materials, supporting the concept of electron migration between vanadium oxidation states (V^{5+}/V^{4+}). Further research will be directed toward the sample preparation and controlled crystallization of glass ceramics. We strongly believe that controlled and directed crystallization can obtain the non-soluble materials that should be fully recovered and recycled in the tested catalytic process.

CRediT authorship contribution statement

Jana Pisk: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Sara Marijan:** Data curation, Formal analysis, Investigation, Validation, Visualization. **Teodoro Klaser:** Formal analysis, Investigation. **Petr Mošner:** Formal analysis, Investigation. **Ladislav Koudelka:** Formal analysis, Investigation. **Dominique Agustin:** Methodology. **Željko Skoko:** Formal analysis, Investigation, Methodology. **Luka Pavić:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Methodology, Project administration, Resources, Supervision, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This publication is based on COST Action Netpore (CA20126) work, supported by COST (European Cooperation in Science and Technology). This work is supported by the Croatian Science Foundation, projects POLAR-ION-GLASS (IP-2018–01–5425) and “Young Researchers’ Career Development Project – Training New Doctoral Students” (DOK-2021, S.M.). J.P. and Ž.S. acknowledge the support of project CluK (Grant KK.01.1.1.02.0016) and CeNIKS (Grant No. KK.01.1.1.02.0013), respectively, co-financed by the Croatian Government and the European Union through the European Regional Development Fund-Competitiveness and Cohesion Operational Programme. J.P., S.M., and L.P. thank for the donation from the Croatian Academy of Science and

Arts (HAZU) 2022. J.P. and D.A. acknowledge LCC CNRS and IUT Chem Dept are for equipment and chemicals for the catalysis experiments.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jnoncrysol.2023.122780.

References

- [1] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: its definition and ultimate fate, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 490–495.
- [2] G. Austin, M. Sayer, Hopping conduction at high electric fields in transition metal ion glasses, *J. Phys. C Solid State Phys.* 7 (1974) 905–924.
- [3] M. Sayer, A. Mansingh, Transport properties of semiconducting phosphate glasses, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4629–4643.
- [4] I.G. Austin, N.F. Mott, Polarons in crystalline and non-crystalline materials, *Adv. Phys.* 18 (1969) 41–102.
- [5] A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, H. Blažanović, P. Mošner, M. Vorokhta, L. Koudelka, Influence of germanium oxide addition on the electrical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses, *J. Power Sources* 242 (2013) 91–98.
- [6] A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, P. Mošner, L. Koudelka, P. Kalenda, Lithium-ion mobility in quaternary Boro-Germano-phosphate glasses, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 3978–3987.
- [7] M.P.F. Graça, M.A. Valente, M.G.F. Da Silva, The electric behavior of a lithium-niobate-phosphate glass and glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1137–1144.
- [8] G. Tricot, H. Vezin, Description of the intermediate length scale structural motifs in sodium vanado-phosphate glasses by magnetic resonance spectroscopies, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1421–1427.
- [9] E.D. Zannoto, *American Ceramic Society Bulletin* 89 (2010) 19–27.
- [10] W. Hölland, G. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, 2nd edn, John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
- [11] E. Le Bourhis, *Glass: Mechanics and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [12] P.W. McMillan, *Glass-Ceramics*, J.P. Roberts, P. Popper (Eds.), *Non-Metallic Solids: A Series of Monographs*, Academic Press, London, 1979. Vol. 1, 2. Ed.
- [13] A. Moguš-Milanković, M. Rajić, A. Drašner, R. Trojko, D.E. Day, Crystallisation of iron phosphate glasses, *Phys. Chem. Glasses* 39 (1998) 70–75.
- [14] A. Moguš-Milanković, K. Sklepić, Ž. Skoko, L. Mikac, S. Musić, D.E. Day, Influence of nanocrystallization on the electronic conductivity of zinc iron phosphate glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 303–311.
- [15] L. Pavić, M.P.F. Graça, Ž. Skoko, A. Moguš-Milanković, M.A. Valente, Magnetic properties of iron phosphate glass and glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2517–2524.
- [16] L. Pavić, Ž. Skoko, A. Gajović, D. Su, A. Moguš-Milanković, Electrical transport in iron phosphate glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* 502 (2018) 44–53.
- [17] L. Pavić, J. Nikolić, M.P.F. Graça, B.F. Costa, M.A. Valente, Ž. Skoko, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, Effect of controlled crystallization on polaronic transport in phosphate-based glass-ceramics, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 11 (2020) 97–111.
- [18] L. Pavić, K. Sklepić, Ž. Skoko, G. Tricot, P. Mošner, L. Koudelka, A. Moguš-Milanković, Ionic conductivity of lithium germanium phosphate glass-ceramics, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 23312–23322.
- [19] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd edn, Wiley, New York, 1975, pp. 465–466.
- [20] J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, et al. (Eds.), *Applied, Applied Heterogeneous Catalysis*, Editions Technip, Paris, 1987, pp. 3–13.
- [21] N. Ballarín, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifiro, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: a goal achieved, or a still open challenge? *Top. Catal.* 38 (2006) 147–156.
- [22] P. Botella, J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, A. Martinez-Arias, Mo–V–Nb mixed oxides as catalysts in the selective oxidation of ethane, *Catal. Today* 78 (2003) 507–512.
- [23] W.D. Pyrz, D.A. Blom, N.R. Shiju, V.V. Gulians, T. Vogt, D.J. Buttrey, The effect of Nb or Ta substitution into the M1 phase of the MoV (Nb, Ta) TeO selective oxidation catalyst, *Catal. Today* 142 (2009) 320–328.
- [24] L.E. Briand, J.M. Jehng, L. Cornaglia, A.M. Hirt, I.E. Wachs, Quantitative determination of the number of surface active sites and the turnover frequency for methanol oxidation over bulk metal vanadates, *Catal. Today* 78 (2003) 257–268.
- [25] K. Shimoda, S. Ishikawa, K. Matsumoto, M. Miyasawa, M. Takebe, R. Matsumoto, S. Lee, W. Ueda, Nb–V mixed oxide with a random assembly of pentagonal units: a catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane and propane, *ChemCatChem* 13 (2021) 3132–3139.
- [26] S.Y. Choi, B.K. Ryu, Nanocrystallization of vanadium borophosphate glass for improving the electrical and catalytic properties, *J. Nanomater.* 1 (2015), 201597. Article IDpp.
- [27] S.Y. Choi, B.K. Ryu, Effects of crystallization on the structural, electrical, and catalytic properties of $75\text{V}_2\text{O}_5-15\text{B}_2\text{O}_3-10\text{P}_2\text{O}_5$ glass, *J. Non-Cryst. Solids* 431 (2016) 112.
- [28] J. Pisk, J.C. Daran, R. Poli, D. Agustin, Pyridoxal based ONS and ONO vanadium (V) complexes: structural analysis and catalytic application in organic solvent free epoxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 403 (2015) 52–63.
- [29] C. Cordelle, D. Agustin, J.C. Daran, R. Poli, Oxo-bridged bis oxo-vanadium(V) complexes with tridentate Schiff base ligands (VOL_2O (L=SAE, SAMP, SAP):

- synthesis, structure and epoxidation catalysis under solvent-free conditions, *Inorg. Chim. Acta* 364 (2010) 144–149.
- [30] Jana Pisk, Dominique Agustin, Višnja Vrdoljak, Tetranuclear molybdenum(VI) hydrazone epoxidation (pre)catalysts: is water always the best choice? *Catal. Commun.* 142 (2020), 106027.
- [31] Silvija Mrkonja, Edi Topić, Mirna Mandarić, Dominique Agustin, Jana Pisk, Efficient molybdenum hydrazone epoxidation catalysts operating under green chemistry conditions: water vs. decane competition, *Catalysts* 11 (7) (2021) 756.
- [32] Višnja Vrdoljak, Jana Pisk, Dominique Agustin, Predrag Novak, Jelena Parlov Vuković, Dubravka Matković-Čalogović, Dioxomolybdenum(VI) and dioxotungsten(VI) complexes chelated with the ONO tridentate hydrazone ligand: synthesis, structure and catalytic epoxidation activity, *New J. Chem.* 38 (2014) 6176.
- [33] T. Stolar, A. Prašnikar, V. Martinez, B. Karadeniz, A. Bjelić, G. Mali, T. Friščić, B. Likozar, K. Užarević, Scalable mechanochemical amorphization of bimetallic Cu–Zn MOF-74 catalyst for selective CO₂ reduction reaction to methanol, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 3070–3077.
- [34] M. Onoda, The crystal structures and quasi-one-dimensional electronic properties of Ag_{1+x}V₃O₈ and Na_{1+x}V₃O₈, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 8957.
- [35] A. Grzechnik, Y. Ueda, T. Yamauchi, M. Hanfland, P. Hering, V. Potapkin, K. Friese, Pressure-induced non-superconducting phase of β -Na_{0.33}V₂O₅ and the mechanism of high-pressure phase transitions in β -Na_{0.33}V₂O₅ and β -Li_{0.33}V₂O₅ at room temperature, *J. Phys. Condens. Matter* 28 (2015), 035401.
- [36] T. Honma, M. Okamoto, T. Togashi, N. Ito, K. Shinozaki, T. Komatsu, Electrical conductivity of Na₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glass and fabrication of glass-ceramic composites with NASICON type Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, *Solid State Ionics* 269 (2015) 19–23.
- [37] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, M. Naji, A. El Bouari, Structure, dielectric, and energy storage behaviors of the lossy glass-ceramics obtained from Na₂O-Nb₂O₅-P₂O₅ glassy-system, *Phase Transit.* 94 (2021) 634–650.
- [38] S. Marijan, M. Razum, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, Tailoring structure for improved sodium mobility and electrical properties in V₂O₅-Nb₂O₅-P₂O₅ Glass(es)-(Ceramics), *J. Phys. Chem. Solids* 181 (2023) 111461.
- [39] M. Wasiucione, J. Garbarczyk, P. Kurek, W. Jakubowski, Electrical properties of glasses of the Na₂O-V₂O₅-P₂O₅ system, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 346–349.
- [40] R.J. Barczyński, P. Król, L. Murawski, Ac and dc conductivities in V₂O₅-P₂O₅ glasses containing alkaline ions, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1965–1967.
- [41] T.K. Pietrzak, W.K. Zajkowska, M. Wasiucione, J.E. Garbarczyk, Observation of the metal-insulator transition of VO₂ in glasses and nanomaterials of MV₂O₅-P₂O₅ system (M = Li, Na, Mg), *Solid State Ionics* 322 (2018) 11–17.
- [42] S. Kubuki, K. Osouda, A.S. Ali, I. Khan, B. Zhang, A. Kitajou, S. Okada, J. Okabayashi, Z. Homonnay, E. Kuzmann, T. Nishida, L. Pavić, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, ⁵⁷Fe-Mössbauer and XAFS studies of conductive sodium phospho-vanadate glass as a cathode active material for na-ion batteries with large capacity, *J. Non-Cryst. Solids* 570 (2021), 120998.



Innovative approach to the catalytic effects of oxide glasses and glass-ceramics on the thermal decomposition of fatty acids

Sara Marijan^a, Petr Mošner^b, Ladislav Koudelka^b, Željko Skoko^c, Luka Pavić^{a,*}, Jana Pisk^{d,*}

^a Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

^b Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 53210 Pardubice, Czech Republic

^c Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička 32, HR-10000 Zagreb, Croatia

^d Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvátovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphate glasses
Glass-ceramics
Catalytic properties
Dielectric properties
Coupled TG-IR system
Coupled STA-QMS system
Impedance spectroscopy (IS)

ABSTRACT

In the quest to mitigate greenhouse gas emissions, biofuels, particularly biodiesel and new generation renewable diesel, are compelling alternatives to fossil fuels due to their lower toxicity, renewability, biodegradability, lubricity, and cleaner combustion. This study explores cost-effective, innovative catalysts: glasses-(ceramics) derived from the $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system, for the pyrolytic deoxygenation of long-chain fatty acids into alkanes. Thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry (TG/DSC) assessed catalytic activity, while TG-IR and STA-QMS provided insights into the catalytic mechanisms. Dielectric properties examined through solid-state impedance spectroscopy (SS-IS) revealed that increased V_2O_5 content enhances dielectric permittivity, dielectric strength, and dielectric loss, correlating with improved catalytic activity. Optimal properties were achieved with the highest V_2O_5 content, indicating potential applications in memory and switching devices and battery technology. This study highlights the versatility and multifunctionality of oxide glasses-(ceramics), enhanced through simple compositional adjustments.

1. Introduction

Climate change, the escalating energy demand, and the depletion of natural resources are pressing challenges of the 21st century. Biofuels offer a promising alternative to fossil fuels, potentially mitigating global greenhouse gas emissions. Among biofuels, biodiesel emerges as the most feasible substitute for petroleum diesel due to its lower toxicity, renewability, superior biodegradability, enhanced lubricity, and cleaner combustion characteristics in compression ignition engines [1].

The quality of biodiesel is intrinsically linked to the origin and composition of its feedstock, which typically includes vegetable oils, microalgae, cellulose, and waste agricultural sources [2]. Biodiesel is characterized by a higher cetane number than diesel fuel, absence of aromatics and virtually sulphur-free, containing 10 to 11 wt.% oxygen. These properties contribute to its ability to significantly reduce emissions of carbon monoxide, hydrocarbons, and particulate matter in exhaust gases when compared to petroleum-based diesel fuel. Biodiesel consists of mono-alkyl esters of long-chain fatty acids, primarily produced via the catalytic transesterification of triglycerides with short-chain alcohols under mild reaction conditions [3–8]. The typical

alkyl fatty acid chains range from C10 to C22 esters of methanol or ethanol. The transesterification reaction presents significant challenges, including sensitivity to feedstock purity, the necessity of an effective catalyst to prevent saponification, and the complexity of the separation stage. Alternative methods include pyrolysis hydrotreating and deoxygenation reactions [9–14], process in which heptadecane is produced, having a valuable and crucial role in renewable diesel production. Besides, heptadecane enhances the fuel quality and improves thermal stability, oxidative resistance and compatibility with existing diesel engines. It also contributes to reducing greenhouse gas emissions, aligning sustainable energy goals. After all, heptadecane-rich renewable diesel is closer to petroleum diesel (in contrast to biodiesel) that meets standards or improves overall fuel performance.

In recent years, research has focused extensively on developing high-performance deoxygenation catalysts, yielding significant advancements in the field. Notably, various metal catalysts (Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru, Os) supported on materials such as carbon, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , and Al_2O_3 have been successfully developed for the deoxygenation of fatty acids [14–18]. Moreover, the catalytic activity of the glass system $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ was evaluated through the oxidation of fatty acids [19,

* Corresponding authors.

E-mail addresses: luka.pavic@irb.hr (L. Pavić), jana.pisk@chem.pmf.hr (J. Pisk).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2025.123386>

Received 7 August 2024; Received in revised form 5 December 2024; Accepted 4 January 2025

Available online 10 January 2025

0022-3093/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

20]. Building on these advancements, we introduce an innovative concept: utilizing glasses-(ceramics) from the $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system as catalysts for the deoxygenation of fatty acids (stearic, oleic and palmitic). The novelty of this approach is further enhanced by employing thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry (TG/DSC), along with coupled thermogravimetry-infrared spectroscopy (TG-IR) and simultaneous thermal analysis-quadrupole mass spectrometry (STA-QMS) experiments to monitor the reaction process, offering unprecedented insights into the catalytic mechanisms. To the best of our knowledge, this approach has not been previously reported, ensuring the originality of this investigation.

The oxide glasses-(ceramics) in this study are analyzed for their dielectric properties using solid-state impedance spectroscopy (SS-IS), revealing that dielectric permittivity (ϵ'), dielectric strength ($\Delta\epsilon$), and dielectric loss ($\tan \delta$) increase with V_2O_5 content, correlating with enhanced catalytic activity. This relationship is similar to the one observed in the study of aluminosilicate clay minerals during catalytic cracking of cumene, attributed to their greater polarizability and higher permittivity, facilitating better substrate interaction and reaction [21]. Furthermore, the dielectric properties of the glasses-(ceramics) under study are noteworthy due to their potential in sodium-ion battery technology, acting as conductive inorganic binders for solid-state electrolyte/electrode materials [22,23]. Their intrinsic conductivity enhances ion transport, while higher dielectric constants improve ion dissociation and separation, boosting overall electrode and electrolyte performance [24]. With the introduction of vanadium, these materials may exhibit a mixed ionic-electronic electrical conductivity [25–27], where the electronic contribution arises from electron hopping via $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ redox pairs governed by the small polaron hopping (SPH) mechanism [28]. This opens new avenues for the use in memory and switching devices [29], as well as in battery technology as cathode materials, [30–32] and as infrared transparent oxide glasses in photonic devices [33]. Our study of the $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system confirms that oxide glasses-(ceramics) are versatile and easy-to-prepare materials with multifunctional capabilities, achieving enhanced dielectric and catalytic properties through simple compositional adjustments. Details regarding the experimental part (materials and methods) are given in Supplementary Information (SI).

2. Results and discussion

Stearic acid (SA) was selected as the model compound to optimize the measurement of the thermal decomposition of fatty acids (FAs), see **Figure S1** and **Table S2** in SI, and to investigate the influence of oxide glass-(ceramic) catalysts (CATs) on their thermal decomposition. Additional experiments were conducted on oleic acid (OA) and palmitic acid (PA) to elucidate the effects further. OA is unsaturated and contains 18 C atoms, while SA and PA are saturated and contain 18 and 16 C atoms, respectively. Under a nitrogen flow atmosphere, pure SA melts in the temperature range of 66–82 °C, and decomposes in a single step, with an onset temperature (T_{onset}) of 277 °C and an endset temperature (T_{endset}) of 322 °C (**Fig. 1(a)**, **Figure S2** and **Table S3** in SI), consistent with literature data [34–36]. The thermal decomposition data for OA and PA are provided in **Figures S3–S4** and **Table S3** in SI, demonstrating also good agreement with literature values [37,38].

Given that the selected glass-ceramic catalysts (CATs) for testing the thermal decomposition of fatty acids (FAs) contain varying proportions of V_2O_5 (up to 70 mol%), the subsequent phase of the study utilized commercially available V_2O_5 as the standard reference material. The mass loss associated with the decomposition of SA in the presence of V_2O_5 occurs in four distinct steps. The first two decomposition steps, as indicated on the TG curve, correspond to two exothermic signals on the DSC curve at 279 °C and 317 °C, respectively. The subsequent two steps are accompanied by endothermic signals (**Fig. 1(b)**). These exothermic signals are followed by significant mass losses of 23 % and 10 %, respectively, attributed to the SA decomposition in the presence of V_2O_5 . Particularly, similar thermal behaviour has been reported for pure crystalline V_2O_5 , where the exothermic signals were ascribed to the oxidation of VO_2 impurity to V_2O_5 and the recrystallization of V_2O_5 [39–43]. These processes cannot be excluded, suggesting that commercially available V_2O_5 may undergo changes upon interaction with SA during thermal treatment. Although addition of V_2O_5 significantly lowers the onset temperature of SA decomposition from 277 °C to 245 °C, the broader temperature range and more complex decomposition profile suggest that V_2O_5 adversely affects the thermal decomposition of SA.

In contrast to pure V_2O_5 , all glass-(ceramic) samples used as CATs mixed with SA in a 1:1 ratio exhibit a one-step weight loss (**Fig. 2(a)**). Furthermore, the DSC curves for the prepared SA and CAT mixtures reveal no additional exothermic processes, indicating that the

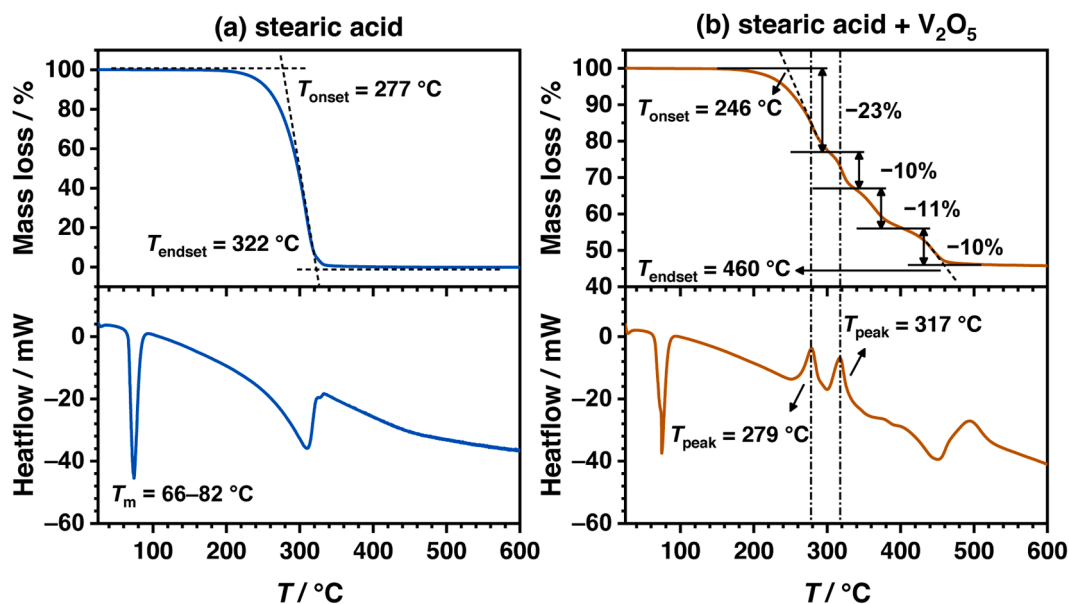


Fig. 1. TG/DSC curves of the thermal decomposition of (a) pure stearic acid and (b) stearic acid mixed with V_2O_5 in a 1:1 ratio.

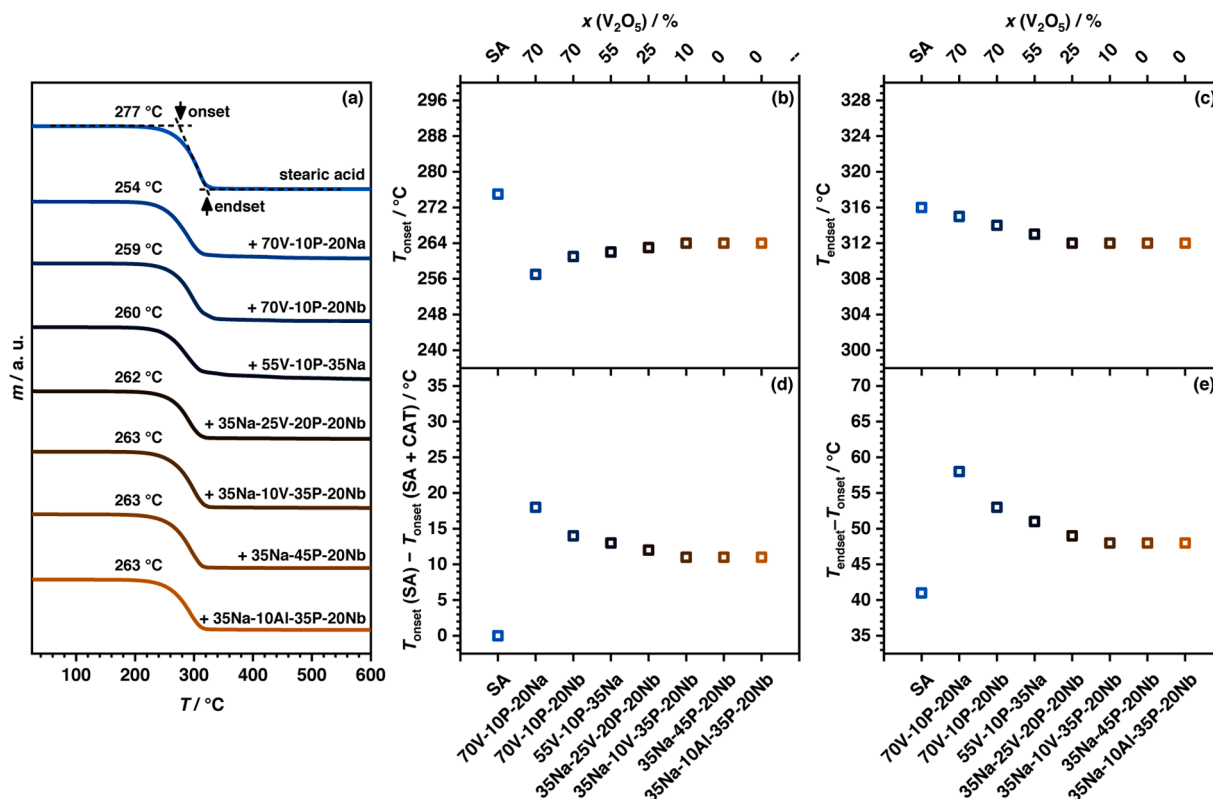


Fig. 2. The influence of the addition of different glass-(ceramic) catalysts on: (a) TG curves of the thermal decomposition of stearic acid (SA), (b) the onset temperature, T_{onset} , and (c) the endset temperature, T_{endset} , of the thermal decomposition of SA, and the difference between (d) T_{onset} of the decomposition of SA and the SA mixed with the catalyst (CAT), $T_{onset}(SA) - T_{onset}(SA + CAT)$, and (e) the endset and onset temperatures of decomposition, $T_{endset} - T_{onset}$, of SA.

decomposition of SA with CAT is akin to that of pure SA (Figure S2 in SI). This suggests that the tested glasses-(ceramics), wherein vanadium is arranged within the dominant V-based glass matrix, are potentially more reliable catalysts for the thermal decomposition of FAs than commercially available V_2O_5 , as their addition does not result in complex decomposition process.

The thermal parameters of FA decomposition were determined from TG/DSC curves, and their variations in response to various CATs were analysed. The addition of these CATs to SA results in a shift of both onset and endset temperatures, T_{onset} and T_{endset} , of SA decomposition to lower values, with T_{onset} decreasing by 14–23 $^\circ C$ compared to that of pure SA (Fig. 2(b–d), Table S3 in SI). A clear correlation between the thermal parameters and the V_2O_5 content in the glass-(ceramic) CATs is evident. Samples rich in V_2O_5 exhibit the most pronounced effects, as exemplified by the 70V-10P-20Nb sample, which contains 70 % V_2O_5 , and significantly reduces the T_{onset} and T_{endset} of SA decomposition by 23 $^\circ C$ and 11 $^\circ C$, respectively.

Additionally, experiments performed using OA and PA as substrates exhibit a similar behaviour pattern as SA (Figures S3–S5 and Table S3 in SI) with T_{onset} shifting to lower values upon the addition of CATs. However, a somewhat narrower range of T_{onset} reduction is observed for these two FAs.

These findings are consistent with our prior publication, which highlighted the enhanced activity and selectivity of V_2O_5 -rich glass-(ceramic) CATs [44]. While our earlier work focused on cyclooctene epoxidation reaction, the current study emphasises FA oxidation. The observed trend of increased activity in V_2O_5 -rich glass-(ceramic) CATs is also reflected in their impact on the thermal decomposition of FA, underscoring the pivotal role of vanadium content in the catalytic activity of the studied glasses-(ceramics). Besides the proportion of V_2O_5 itself, the proportion of vanadium ions in the +4 oxidation state (electron configuration $[Ar]3d^1$), possessing a partially filled 3d orbital,

might play a crucial role in the catalytic activity of the studied materials. Specifically, V^{4+} ions are present in the glass-(ceramic) because of redox equilibria in the glass melt, influenced by both the glass composition and the synthesis parameters. The V^{4+}/V_{total} ratio in samples containing V_2O_5 , determined via EPR measurements, ranges from 3.4 to 20.5 % (Table S1 in SI), and the presence of V^{4+} ions could facilitate electron transfer from the substrate (FA) to the CAT [45], thereby possibly accelerating FA decomposition.

To overcome the limitations of TG/DSC in identifying degradation products, deeper insight into the thermal decomposition of FA with the addition of CAT was obtained through coupled TG-IR experiments. While pure SA shows only a slight increase in CO_2 signal intensity over time, the SA mixture with the 70V-10P-20Nb glass exhibits strong CO_2 signals that intensify notably as decomposition advances, indicating SA decarboxylation (Fig. 3, Figures S6–S7 in SI). Moreover, pure SA shows a minimal decrease in the C = O bond signal intensity, indicating that decomposition is just beginning. In contrast, the addition of CAT results in a significant decrease in the C = O bond signal over time, suggesting that SA decomposes at a lower temperature and that CAT accelerates its decomposition, a process that can be effectively monitored by IR spectroscopy. This observation is consistent with existing literature, highlighting the critical role of catalysts in achieving substantial conversion of SA and its decarboxylation to *n*-heptadecane. Conversely, SA without a catalyst undergoes decarboxylation to a minimal extent [16–18,46,47].

Although the coupled TG-IR experiment could not detect a CO_2 signal for pure SA, likely due to instrument limitations given the low concentration of CO_2 , the results of the coupled STA-QMS experiment confirm partial decarboxylation (Figures S8–S9 in SI). This is evident by the MS spectra of gaseous products showing characteristic signals for CO_2 at $m/z = 12, 16, 28$, and 44 (Fig. 4). However, the stronger signal at $m/z = 28$ compared to $m/z = 44$ suggests that the decomposition of SA

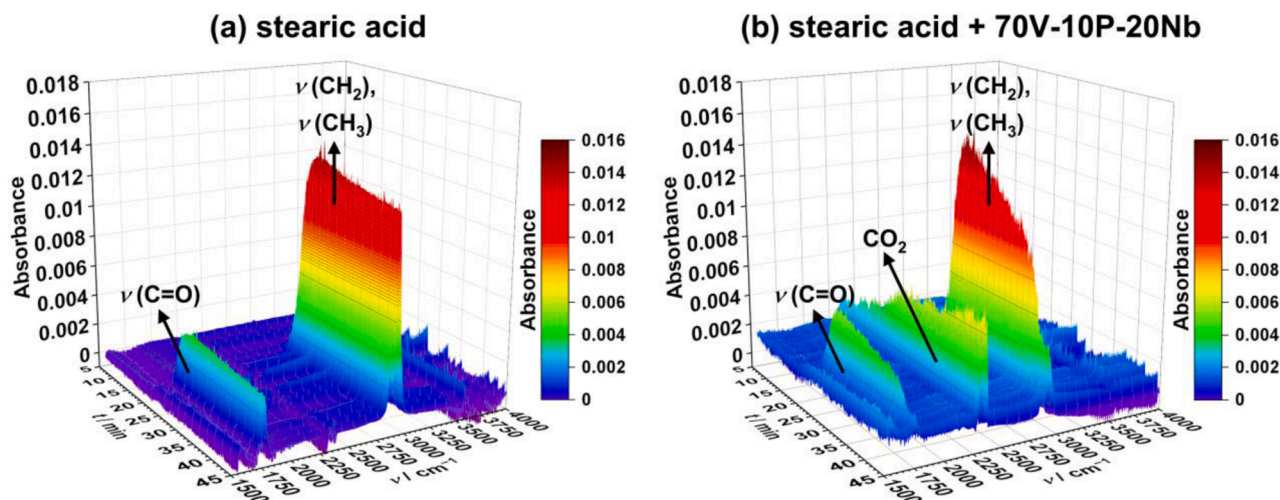


Fig. 3. 3D colour maps showing the change in absorbance values of FT-IR spectra as a function of wavenumber, ν , and time, t , for the thermal decomposition of (a) pure stearic acid and (b) stearic acid mixed with 70V-10P-20Nb sample.

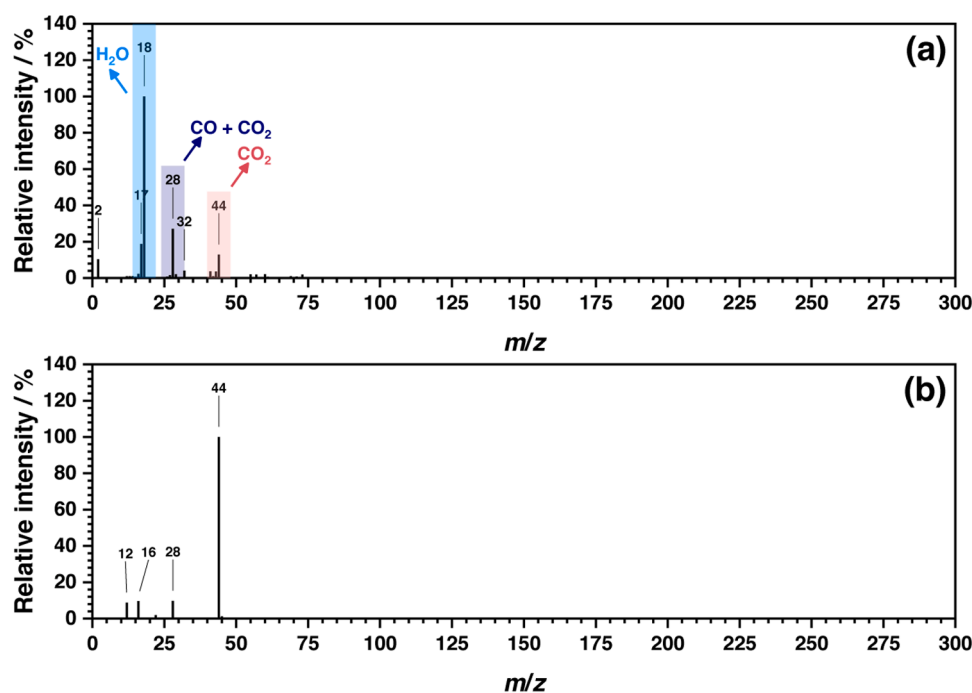


Fig. 4. Comparison of (a) experimental MS spectrum of the thermal decomposition of stearic acid and (b) MS spectrum of CO_2 .

also involves a decarbonylation reaction, releasing CO, with the $m/z = 28$ signal attributed to a mixture of CO and CO_2 . Moreover, the prominent signals at $m/z = 17$ and 18 correspond to H_2O and can be elucidated by the decomposition mechanism of SA [17]. This mechanism involves the release of water when two molecules of SA react to form stearic anhydride, and during the decarbonylation of SA to heptadecene (Figure S9 in SI).

A detailed analysis of the IR spectra collected during the thermal decomposition of SA, combined with the results of the coupled STA-QMS experiment, proposes that the resulting reaction mixtures likely consist of the starting material (SA), stearic anhydride (described in the literature as a reactive intermediate), along with n -heptadecane and CO_2 formed through the decarboxylation reaction (Figure S7 in SI), consistent with the proposed reaction mechanisms [16–18,46–48]. Nevertheless, since the bands corresponding to SA and n -heptadecane overlap, identifying the detected species via the IR method is challenging.

Though, the strong CO_2 signal intensities, as previously mentioned, indicate improved SA conversion due to the catalytic effect of the 70V-10P-20Nb glass (Figure S7(b) in SI).

Alongside catalytic testing, the dielectric properties of all prepared samples were evaluated using Solid-State Impedance Spectroscopy (SS-IS). A detailed analysis of the complex permittivity (Figures S10–S11 in SI) and its scaling properties [49] (Figure S12 in SI) is provided in SI. The corresponding values of dielectric parameters, including dielectric permittivity, ϵ' , dielectric strength, $\Delta\epsilon$ [50], and dielectric loss, $\tan \delta$, are presented in Table 1 and Figure S13 in SI. Dielectric parameters reach their highest values in V_2O_5 -rich samples ($x(\text{V}_2\text{O}_5) = 70$ mol%), declining with lower V_2O_5 content due to changes in glass composition, especially the reduced proportion of V_2O_5 and presence of less polarizable elements (Na, P, and O). It is worth mentioning that the highest dielectric parameters correlate with superior catalytic activity, exemplified by the 70V-10P-20Nb glass and 70V-10P-20Na glass-ceramic

Table 1

Dielectric permittivity, ϵ_{∞} , dielectric strength, $\Delta\epsilon$, and loss factor, $\tan \delta$, for studied glasses-(ceramics).

Sample	ϵ_{∞}	$\Delta\epsilon^a$	$\tan\delta^{a,b}$
70V-10P-20Na	23.76	18.42	0.831
70V-10P-20Nb	29.76	20.45	0.739
55V-10P-35Na	27.91	101.37	0.074
35Na-25V-20P-20Nb	23.44	84.49	0.008
35Na-10V-35P-20Nb	17.47	43.46	0.019
35Na-45P-20Nb	15.20	34.29	0.066
35Na-10Al-35P-20Nb	18.31	46.69	0.030

^a at $T = 303$ K.

^b at $\nu = 1$ MHz.

achieving the most significant reduction in FA decomposition temperature. Drawing on insights from the study of the relationship between dielectric permittivity and the catalytic activity of aluminosilicate clay minerals in cumene cracking [21], it can be inferred that the higher proportion of highly polarizable V_2O_5 within the glass matrix of the studied glasses-(ceramics) similarly enhances catalyst reactivity toward FAs. This enhancement could occur by inducing polarization of weakly polar hydrocarbons, thereby augmenting their adsorption to the catalyst surface—an essential initial step in catalytic process.

3. Conclusions

The research focuses on novel and cost-effective catalysts derived from the Na_2O - V_2O_5 - (Al_2O_3) - P_2O_5 - Nb_2O_5 glass-(ceramic) system for the decarboxylation of fatty acids (stearic, oleic, and palmitic acids) into long-chain alkanes, which are valuable compounds to produce new generation of biofuels. Comprehensive characterization techniques, including thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry (TG/DSC) coupled with infrared spectroscopy (TG-IR), and simultaneous thermal analysis-quadrupole mass spectrometry (STA-QMS), were utilized to elucidate the catalytic mechanisms, with a focus on stearic acid as a model substrate. To the best of our knowledge, the instrumentation and methodologies employed in this study represent a novel application in this field of research. The study also delves into the dielectric properties of these glasses-(ceramics) through solid-state impedance spectroscopy revealing that an increased V_2O_5 content significantly enhances dielectric permittivity, dielectric strength, and dielectric loss. These improvements in dielectric properties correlate strongly with superior catalytic performance and observed structural features. This research underscores the versatility and multifunctionality of oxide glasses-(ceramics), demonstrating that their properties can be finely tuned through compositional adjustments to meet specific technological demands.

CRedit authorship contribution statement

Sara Marijan: Writing – review & editing, Visualization, Validation, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Petr Mošner:** Writing – review & editing, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Ladislav Koudelka:** Writing – review & editing, Investigation, Formal analysis. **Željko Skoko:** Writing – review & editing, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Luka Pavić:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Conceptualization. **Jana Pisk:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the Croatian Science Foundation, projects POLAR-ION-GLASS (IP-2018-01-5425) and “Young Researchers’ Career Development Project – Training New Doctoral Students” (DOK-2021-02-9665, S.M.). J.P. and Ž.S. acknowledge the support of project CiuK (Grant KK.01.1.1.02.0016) and CeNIKS (Grant No. KK.01.1.1.02.0013), respectively, co-financed by the Croatian Government and the European Union through the European Regional Development Fund-Competitiveness and Cohesion Operational Programme. This work was also supported by internal RBI funding scheme KP1-2024 through National Recovery and Resilience Plan 2021-2026 (NPOO), funded by the European Union’s NextGenerationEU program.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jnoncrsol.2025.123386.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] A. Srivastava, R. Prasad, Triglycerides-based diesel fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 111–133, [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00013-1).
- [2] S. Lestari, P. Mäki-Arvela, J. Beltramini, G.Q.M. Lu, D.Yu. Murzin, Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels, *ChemSusChem* 2 (2009) 1109–1119, <https://doi.org/10.1002/cssc.200900107>.
- [3] A. Demirbaş, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 2349–2356, [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00170-4).
- [4] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review1, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1–15, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5).
- [5] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405–416, [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7).
- [6] M. Hájek, A. Vávra, J. Mück, Butanol as a co-solvent for transesterification of rapeseed oil by methanol under homogeneous and heterogeneous catalyst, *Fuel* 277 (2020) 118239, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118239>.
- [7] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—A review, *Renew. Energy* 29 (2004) 727–742, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.09.008>.
- [8] L. Petrus, M.A. Noordermeer, Biomass to biofuels, a chemical perspective, *Green Chem* 8 (2006) 861–867, <https://doi.org/10.1039/B605036K>.
- [9] P. Tamunaidu, S. Bhatia, Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3593–3601, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.028>.
- [10] G.W. Huber, P. O’Connor, A. Corma, Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Appl. Catal. A Gen.* 329 (2007) 120–129, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.002>.
- [11] D. Kubička, P. Šimáček, N. Žilková, Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts, *Top Catal* 52 (2009) 161–168, <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9145-5>.
- [12] X. Yao, T.J. Strathmann, Y. Li, L.E. Cronmiller, H. Ma, J. Zhang, Catalytic hydrothermal deoxygenation of lipids and fatty acids to diesel-like hydrocarbons: a review, *Green Chem* 23 (2021) 1114–1129, <https://doi.org/10.1039/D0GC30707A>.
- [13] M. Tabandeh, C.K. Cheng, G. Centi, P.L. Show, W.-H. Chen, T.C. Ling, H.C. Ong, E.-P. Ng, J.C. Juan, S.S. Lam, Recent advancement in deoxygenation of fatty acids via homogeneous catalysis for biofuel production, *Mol. Catal.* 523 (2022) 111207, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111207>.
- [14] I. Kubičková, M. Sněre, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, D.Yu. Murzin, Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils, *Catal. Today* 106 (2005) 197–200, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.188>.
- [15] M. Sněre, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, D.Yu. Murzin, Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5708–5715, <https://doi.org/10.1021/ie060334i>.
- [16] S.A.W. Hollak, J.H. Bitter, J. van Haveren, K.P. de Jong, D.S. van Es, Selective deoxygenation of stearic acid via an anhydride pathway, *RSC Adv* 2 (2012) 9387–9391, <https://doi.org/10.1039/C2RA21651E>.

- [17] W. Li, Y. Gao, S. Yao, D. Ma, N. Yan, Effective deoxygenation of fatty acids over Ni (OAc)₂ in the absence of H₂ and solvent, *Green Chem* 17 (2015) 4198–4205, <https://doi.org/10.1039/C5GC01147G>.
- [18] B. Chen, Z. Zhou, Y. Li, K.B. Tan, Y. Wang, X. Rao, J. Huang, X. Zhang, Q. Li, G. Zhan, Catalytic pyrolysis of fatty acids and oils into liquid biofuels and chemicals over supported Ni catalysts on biomass-derived carbon, *Appl. Catal. B: Environ.* 338 (2023) 123067, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123067>.
- [19] S.-Y. Choi, B.-K. Ryu, Nanocrystallization of vanadium borophosphate glass for improving the electrical and catalytic properties, *J. Nanomaterials* (2015) 1–9, <https://doi.org/10.1155/2015/201597>.
- [20] S.-Y. Choi, B.-K. Ryu, Effects of crystallization on the structural, electrical, and catalytic properties of 75V2O₅–15B2O₃–10P2O₅ glass, *J. Non-Cryst. Solids* 431 (2016) 112–117, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.009>.
- [21] B. Hanna, F.H. Khalil, Relation between the electric properties and the catalytic activity of some Egyptian clays, *Surface Technology* 17 (1982) 61–68, [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(82\)90061-9](https://doi.org/10.1016/0376-4583(82)90061-9).
- [22] T. Honma, M. Okamoto, T. Togashi, N. Ito, K. Shinozaki, T. Komatsu, Electrical conductivity of Na₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glass and fabrication of glass–ceramic composites with NASICON type Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, *Solid State Ion* 269 (2015) 19–23, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.11.009>.
- [23] S. Trivedi, V. Pamidi, M. Fichtner, M.A. Reddy, Ionically conducting inorganic binders: a paradigm shift in electrochemical energy storage, *Green Chem* 24 (2022) 5620–5631, <https://doi.org/10.1039/D2GC01389D>.
- [24] L.-Z. Fan, H. He, C.-W. Nan, Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries, *Nat Rev Mater* 6 (2021) 1003–1019, <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0>.
- [25] M. Wasiucionek, J. Garbacz, P. Kurek, W. Jakubowski, Electrical properties of glasses of the Na₂O–V₂O₅–P₂O₅ system, *Solid State Ion.* 70–71 (1994) 346–349, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90334-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90334-4).
- [26] M.C. Ungureanu, M. Lévy, J.L. Souquet, Mixed conductivity of glasses in the P₂O₅–V₂O₅–Na₂O system, *Ionics* (Kiel) 4 (1998) 200–206, <https://doi.org/10.1007/BF02375946>.
- [27] S. Marijan, T. Klaser, M. Mirosavljević, P. Mošner, L. Koudelka, Ž. Skoko, J. Pisk, L. Pavić, Exploring the effect of V₂O₅ and Nb₂O₅ content on the structural, thermal, and electrical characteristics of sodium phosphate glasses and glass–ceramics, *Int. J. Mol. Sci.* 25 (2024) 3005, <https://doi.org/10.3390/ijms25053005>.
- [28] I.G. Austin, N.F. Mott, Polarons in crystalline and non-crystalline materials, *Adv Phys* 18 (1969) 41–102, <https://doi.org/10.1080/00018736900101267>.
- [29] C.N. Reddy, S. Asokan, R.V. Anavekar, High field electrical behaviour in lithium–phospho–vanadate glass system, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 65–68, <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0011-z>.
- [30] M. Kindle, Y. Cha, J.S. McCloy, M.-K. Song, Alternatives to Cobalt: vanadate Glass and Glass-Ceramic Structures as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 629–638, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04026>.
- [31] A. Ibrahim, S. Watanabe, M. Razum, L. Pavić, Z. Homonnay, E. Kuzmann, M. Y. Hassaan, S. Kubuki, Structural, electrical, and electrochemical properties of a Na₂O–V₂O₅ ceramic nanocomposite as an active cathode material for a na-ion battery, *Crystals* 13 (2023) 1521, <https://doi.org/10.3390/cryst13101521>.
- [32] S. Petnikota, R. Chua, Y. Zhou, E. Edison, M. Srinivasan, Amorphous vanadium oxide thin films as stable performing cathodes of lithium and sodium-ion batteries, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 363, <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2766-0>.
- [33] A. Shearer, B. Hauke, M. Montazerian, J.C. Mauro, A critical review of infrared transparent oxide glasses, *Opt. Mater.* 20 (2023) 100258, <https://doi.org/10.1016/j.omx.2023.100258>.
- [34] S. Niu, H. Yu, S. Zhao, X. Zhang, X. Li, K. Han, C. Lu, Y. Wang, Apparent kinetic and thermodynamic calculation for thermal degradation of stearic acid and its esterification derivants through thermogravimetric analysis, *Renew. Energy* 133 (2019) 373–381, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.045>.
- [35] R.P. Shephardson, E.A. Bazilevskaya, K.J. Harvatine, Physical characterization of fatty acid supplements with varying enrichments of palmitic and stearic acid by differential scanning calorimetry, *J. Dairy Sci.* 103 (2020) 8967–8975, <https://doi.org/10.3168/jds.2019-18131>.
- [36] W. Li, X. Zhang, R. Liu, S. Xu, S. Xu, Y. Lan, Y. Fu, Y. Zhang, Y. Feng, W. Cao, Thermal decomposition, flame propagation, and combustion reactions behaviours of stearic acid by experiments and molecular dynamic simulation, *Chem. Eng. J.* 461 (2023) 141906, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141906>.
- [37] S. Niu, Y. Zhou, H. Yu, C. Lu, K. Han, Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR, *Energy Convers. Manag.* 149 (2017) 495–504, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.053>.
- [38] B. Wu, Y. Zhao, Q. Liu, C. Zhou, X. Zhang, J. Lei, Form-stable phase change materials based on castor oil and palmitic acid for renewable thermal energy storage, *J. Therm. Anal. Calorim.* 137 (2019) 1225–1232, <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08041-x>.
- [39] C. Zheng, X. Zhang, Z. Qiao, D. Lei, Preparation and characterization of nanocrystal V₂O₅, *J. Solid State Chem.* 159 (2001) 181–185, <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9148>.
- [40] Y. Chen, H. Liu, W.-L. Ye, Preparation and electrochemical properties of submicron spherical V₂O₅ as cathode material for lithium ion batteries, *Scr Mater* 59 (2008) 372–375, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.04.009>.
- [41] R. Abazari, S. Sanati, L.A. Saghatforoush, Non-aggregated divanadium pentoxide nanoparticles: a one-step facile synthesis. Morphological, structural, compositional, optical properties and photocatalytic activities, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 82–90, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.056>.
- [42] M. Przeźniak-Welenc, M. Łapiński, T. Lewandowski, B. Kościńska, L. Wiciński, W. Sadowski, The influence of thermal conditions on V₂O₅ nanostructures prepared by sol-gel method, *J. Nanomaterials* (2015) 418024, <https://doi.org/10.1155/2015/418024>, 2015.
- [43] D. Govindarajan, V. Uma Shankar, R. Gopalakrishnan, Supercapacitor behavior and characterization of RGO anchored V₂O₅ nanorods, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 30 (2019) 16142–16155, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01984-9>.
- [44] J. Pisk, S. Marijan, T. Klaser, P. Mošner, L. Koudelka, D. Agustin, Ž. Skoko, L. Pavić, Peculiar catalytic properties of oxide glass–ceramics in epoxidation reactions, *J. Non-Cryst. Solids* 626 (2024) 122780, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122780>.
- [45] Y. Zhang, N. Wang, Y. Huang, W. Wu, C. Huang, C. Meng, Fabrication and catalytic activity of ultra-long V₂O₅ nanowires on the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11393–11398, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.026>.
- [46] K.D. Maher, K.M. Kirkwood, M.R. Gray, D.C. Bressler, Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5328–5336, <https://doi.org/10.1021/ie0714551>.
- [47] Y. Zhang, C. Zhang, W. Li, Q. Xiao, F. Jiao, S. Xu, Y. Lan, Y. Fu, C.-M. Shu, W. Cao, Reaction mechanism of stearic acid pyrolysis via reactive molecular dynamics simulation and TG-IR technology, *Renew. Energy.* 217 (2023) 119115, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119115>.
- [48] A.-J. Dong, J.-W. Zhang, K. Jiang, L.-D. Deng, Characterization and in vitro degradation of poly(octadecanoic anhydride), *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 19 (2008) 39–46, <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3166-7>.
- [49] B. Roling, Scaling properties of the conductivity spectra of glasses and supercooled melts, *Solid State Ion.* 105 (1998) 185–193, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00463-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00463-3).
- [50] D.L. Sidebottom, Universal approach for scaling the ac conductivity in ionic glasses, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 3653–3656, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3653>.