

Σχετικά Με Το Φαινόμενο Μικτών Αλκαλίων

A. Αγγελοπούλου^{1,2}, V. Montouillout^{3,4} D. Massiot^{3,4} και Γ. Κόρδας^{1,2}

¹Sol-Gel Laboratory, Institute of Materials Science, NCSR “DEMOKRITOS”,
15 310 Aghia Paraskevi Attikis, Greece

²Department of Materials Science, School of Natural Sciences, University of Patras, 26 500
Patras, Greece

³ CNRS, UPR3079 CEMHTI, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex2,
France

Περίληψη: Μελέτη πυριτικών, πυριτίου-ασβεστίου και φωσφοπυριτικών γυαλιών, σύστασης $80 \text{ SiO}_2 - (20-x) \text{ Na}_2\text{O} - x \text{ Me}_2\text{O}$ (όπου $x=0, 10$ και $\text{Me}=\text{Li}$ ή K), $48.7\text{SiO}_2 - 26.9\text{CaO} - (24.4-x) \text{ Na}_2\text{O} - x \text{ Me}_2\text{O}$ (όπου $x=0, 12.2$ και $\text{Me}=\text{Li}$ ή K) και $46.1 \text{ SiO}_2 - 2.6 \text{ P}_2\text{O}_5 - 26.9 \text{ CaO} - (24.4-x) \text{ Na}_2\text{O} - x \text{ Me}_2\text{O}$ (όπου $x=0, 12.2$ και $\text{Me}=\text{Li}$ ή K), γίνεται με φασματοσκοπικές τεχνικές MAS NMR και MQ-MAS NMR. Η ^{29}Si MAS ανάλυση του Na_2O Si γυαλιού έδειξε την ύπαρξη δύο κορυφών, οι οποίες αποδίδονται σε Q_3 και Q_4 πυριτικές δομές. Η υποκατάσταση Na από K διατηρεί τις Q_3 και Q_4 δομές ενώ στο $\text{Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ γυαλί, παρατηρήθηκαν τρεις κορυφές, οι οποίες αποδίδονται σε Q_3 , $\text{Q}_{4.3}$ και $\text{Q}_{4.4}$ πυριτικές δομές. Η $\text{Q}_{4.4}$, είναι σχετικά στενή και υποδηλώνει έναρξη κρυστάλλωσης του δικτύου λόγω της μικρής έντασης του σήματος. Στο γυαλί Na_2O Si-Ca, η ανάλυση οδήγησε σε δυο κορυφές οι οποίες αποδίδονται σε Q_1 και Q_2 δομές, ενώ στο $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ γυαλί, το φάσμα αναλύθηκε μόνο μια κορυφή που αντιπροσωπεύει Q_2 πυριτικές δομές. Από την άλλη, στο γυαλί $\text{Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$, παρατηρήθηκαν δύο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε Q_2 και Q_3 δομές. Στο Na_2O Si-P γυαλί, η ανάλυση οδήγησε στις κορυφές που αποδίδονται σε Q_2 και Q_3 δομές. Η ^{23}Na MQ-MAS NMR ανάλυση στο Na_2O πυριτικό γυαλί οδήγησε στην παρουσία δύο ιοντικών περιοχών Na (site 1 και site 2). Η υποκατάσταση Na από Li ή K διατηρεί τις δύο ιοντικές περιοχές στα γυαλιά. Στο γυαλί Na_2O Si-Ca, η ανάλυση οδήγησε μόνο σε μια ιοντική περιοχή η οποία είναι η site 2. Στα υπόλοιπα γυαλιά δεν παρατηρούνται διαφορές κατά την υποκατάσταση Na από Li ή K. Στο $24.4 \text{ Na}_2\text{O}$ Si-P γυαλί παρατηρήθηκαν τρεις ιοντικές περιοχές (site 1: $\delta_{\text{iso}} = 6.0$ ppm, $C_Q = 1.4$ MHz, $\Delta\text{CS} = 20$ ppm, site 2: $\delta_{\text{iso}} = 6.8$ ppm, $C_Q = 2.6$ MHz, $\Delta\text{CS} = 20$ ppm, και site 3: $\delta_{\text{iso}} = 6.6$ ppm, $C_Q = 1.2$ MHz, $\Delta\text{CS} = 1$ ppm). Η υποκατάσταση Na από Li ή K οδήγησε στην απουσία της τρίτης και πιο ισχυρής ιοντικής περιοχής (site 3). Πιθανολογούμε ότι η απουσία της σχετίζεται με την τροποποίηση του δικτύου που προέρχεται από την εισαγωγή του φωσφόρου στο υαλώδες δίκτυο. Η μελέτη μας επεκτάθηκε και στην μοριακή προσομοίωση των γυαλιών των τριών οικογενειών με την βοήθεια του προγράμματος Gaussian 03W. Οι δομές που προέκυψαν έδωσαν μια εικόνα του υαλώδους δικτύου και του ιοντικού περιβάλλοντος.