



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ

ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ

ΓΙΩΤΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2021



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ

ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ

ΜΕ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ

ΓΙΩΤΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2021

Ημερομηνία αίτησης της κ. Γιώτη Χριστίνας: 05/03/2015

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 11/03/2015

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Δημήτριος Παπαγιάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη:

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ιωάννης Κούτσελας, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών

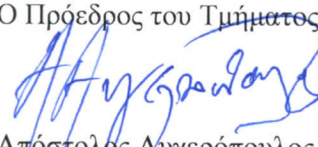
Ημερομηνία ορισμού θέματος: 11/03/2015

Τίτλος: Θεωρητική και Πειραματική Μελέτη Δομής και Ιδιοτήτων φωσφορικών υάλων με στοιχεία μεταπτώσεως

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 10/06/2021

1) <i>Παπαγιάννης Δημήτριος</i>	<i>Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων</i>
2) <i>Καρακασίδης Μιχαήλ</i>	<i>Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων</i>
3) <i>Κούτσελας Ιωάννης</i>	<i>Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστημίου Πάτρας</i>
4) <i>Γουρνής Δημήτριος</i>	<i>Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων</i>
5) <i>Αγαθόπουλος Συμεών</i>	<i>Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων</i>
6) <i>Αναγνωστόπουλος Δημήτριος</i>	<i>Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων</i>
7) <i>Δούβαλης Αλέξιος</i>	<i>Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων</i>

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**ΑΡΙΣΤΑ**» στις 07/09/2021.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Απόστολος Αυγερόπουλος
Καθηγητής



Η Γραμματέας του Τμήματος

Μαρία Κόντου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το 2014 όντας εγκλωβισμένη σε μια δουλειά— η οποία πέρα από την οικονομική κάλυψη δε μου παρείχε τίποτα— μού έγινε μια πολύ σημαντική πρόταση, από έναν πολύ σημαντικό άνθρωπο. Χωρίς δεύτερη σκέψη και έχοντας πάντα στο μυαλό μου τους στίχους του Γ. Ρίτσου, «πρέπει να είμαστε έτοιμοι, κάθε ώρα είναι η δική μας ώρα», αποφάσισα να παραιτηθώ από τη δουλειά μου, να ολοκληρώσω το μεταπτυχιακό μου και να ξεκινήσω τη διδακτορική μου διατριβή. Σήμερα, μετά τα χρόνια που πέρασαν είμαι πεπεισμένη ότι όχι μόνο έκανα την καλύτερη επιλογή, αλλά και ότι σε μια εποχή έντονων κοινωνικών αναταραχών και γενικής αβεβαιότητας, η δυνατότητα ενασχόλησης στον τομέα που αγαπά κανείς, έχει αξία και είναι πράγματι ανεκτίμητη.

Η εκπόνηση της διδακτορικής αυτής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για την πραγματοποίησή της και για να επιτευχθεί το μέγιστο δυνατό αποτέλεσμα, συνέβαλαν μια σειρά ανθρώπων, τους οποίους βεβαίως θα αποτελούσε τεράστια παράλειψη να μην ευχαριστήσω.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και κυρίως τον επιβλέποντα αναπληρωτή καθηγητή κ. Δημήτριο Παπαγιάννη για την ανάθεση του θέματος. Πέρα από την εξαιρετική επιστημονική καθοδήγηση και το αμέριστο ενδιαφέρον, το πιο μεγάλο ευχαριστώ τού το οφείλω γιατί πρόκειται για έναν εξαιρετικό άνθρωπο και επιστήμονα, που ανά πάσα στιγμή ήταν δίπλα μου, προκειμένου να μου λύσει οποιαδήποτε απορία και να με διευκολύνει, να με συμβουλευσει και να με κατευθύνει.

Επίσης, οφείλω μέσα από την καρδιά μου ένα τεράστιο ευχαριστώ στον καθηγητή του τμήματος κ. Μ. Α. Καρακασίδη. Στη μεταπτυχιακή μου διατριβή τον είχα ευχαριστήσει γιατί πάνω απ' όλα είναι άνθρωπος. Σήμερα συμπληρώνω ότι είναι ένας άνθρωπος σπουδαίος. Ένας οξυδερκής και επιτυχημένος επιστήμονας, ο οποίος με μια ανεπιτήδευτη απλότητα στέκεται με συγκινητικό ενδιαφέρον και προσοχή δίπλα στους φοιτητές του.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ιωάννη Κούτσελα. Πέρα από την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε και τις εξαιρετικές συμβουλές, τον

ευχαριστώ για το νέο ερευνητικό ορίζοντα στον οποίο με μύησε, πάντα με διάθεση και ενδιαφέρον.

Θα ήθελα επίσης μέσα από την καρδιά μου να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος κ. Δημήτριο Γουρνή. Πέραν της απεριόριστης επιστημονικής βοήθειας που μου παρείχε, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω κυρίως γιατί πρόκειται για έναν άνθρωπο μοναδικό, που τα λόγια και οι πράξεις του συμβαδίζουν απόλυτα, γεγονός σπάνιο στη σημερινή εποχή. Παράλληλα, είναι αξιοθαύμαστο το πόσους λόγους δύναται να δώσει ένας άνθρωπος για να εκτιμηθεί ακόμη περισσότερο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω και στον καθηγητή του τμήματος κύριο Αγαθόπουλο, έναν τρομερά αξιόλογο άνθρωπο και επιστήμονα για τη βοήθεια, την εξαιρετική συνεργασία και το αμέριστο ενδιαφέρον του.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του τμήματος κ. Δημήτριο Αναγνωστόπουλο για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών- X που με τόσο ευγένεια και καλοσύνη μου επεξήγησε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή του τμήματος Φυσικής κ. Αλέξιο Δούβαλη για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Mössbauer και τις εξαιρετικές συμβουλές, όπως επίσης και την κυρία Παπαχρηστοδούλου Χριστίνα για τις μετρήσεις περίθλασης ακτινών- X.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρα. Δημήτριο Μοσχόβα για τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, τις οποίες μου παρείχε καλοπροαίρετα και με τόσο ενδιαφέρον, όπως επίσης και τον καθηγητή του τμήματος κ. Απόστολο Αυγερόπουλο για όλη την κατανόηση και τη βοήθεια στην πιο κρίσιμη στιγμή. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το τμήμα Μηχανικών και Κεραμικών Υλικών του Πανεπιστημίου του Αβέιρο και κυρίως τον καθηγητή κ. Ferreira για τη φιλοξενία και τη βοήθεια, όπως επίσης και τον υποψήφιο διδάκτορα Avito Rebelo για τη συνεργασία και τις συμβουλές του. Και φυσικά, τον υποψήφιο διδάκτορα Basam Ben Arfa για την άψογη συνεργασία και την τόσο σημαντική βοήθεια.

Θα αποτελούσε επίσης τεράστια παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους πολυαγαπημένους μου πρωτίστως φίλους και συνεργάτες έπειτα, από το Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών. Τη... «συμμορία» δηλαδή: το Δρα Αντώνη Κουλουμπή, τη Δρα Γεωργία Πότση, τον υποψήφιο διδάκτορα Θεοδόση Γιούση και τον υποψήφιο

διδάκτορα Γιώργο Ασημακόπουλο, που είναι φίλοι αληθινοί και εξαιρετικοί συνεργάτες. Τη φίλη υποψήφια διδάκτορα Λένα Θώμου και την υποψήφια διδάκτορα και πολυαγαπημένη «συγκάτοικό μου» Αναστασία Σπύρου, τον αδερφικό μου φίλο Θοδωρή Γιωτίτσα, τη Δρα-«κυρά» Παναγιώτα Ζυγούρη, τη φίλη υποψήφια διδάκτορα Σεβαστή Γιουζέλ, τον Δρα Κωνσταντίνο Σπύρου, την υποψήφια διδάκτορα Νίκη Καρούτα, την υποψήφια διδάκτορα Βικτώρια Σακαβίτση, τη Δρα Μαρία Αναστασοπούλου, τη Δρα Κυριακή Τσίρικα, τον Αλέξανδρο Σαλίασι, τον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Χαλμπέ και φυσικά τη φίλη υποψήφια διδάκτορα Αγγελική Καρακασίδη. Επίσης ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στη Δρα. Μαρία Μπαϊνιούση, έναν γλυκύτατο άνθρωπο που με βοήθησε πραγματικά πολύ, στον Δρα Κώστα Βασιλόπουλο για όλα όσα έχει κάνει για μένα και τη Δρα. Νάνσυ Σαράντη για την έμπνευση κατά το εναρκτήριο λάκτισμα. Με όλη μου την καρδιά και με τεράστια αγάπη ευχαριστώ για όλα την κυρία Σουσάννα Παππά, έναν από τους πιο αγαπημένους μου ανθρώπους.

Φυσικά, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους καλύτερούς μου φίλους, το Χρήστο, την Αθηνά, τη Δώρα, το Δημήτρη, τον Αντώνη, το Σοφάκι και τη Τζουτζούκω για όλη την ηθική και ψυχολογική υποστήριξη και όχι μόνο, όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ που μου δίνουν πλήρη ελευθερία να είμαι ο εαυτός μου, τους ευχαριστώ που είναι πάντα εκεί και τους ευχαριστώ για όλη την αγάπη που τόσο απλόχερα μου προσφέρουν.

Εν κατακλείδι, θα ήθελα να ευχαριστήσω για όλα τους πιο αγαπημένους μου ανθρώπους, την οικογένειά μου. Τη μαμά μου Ευαγγελία, που στάθηκε βράχος— ιδιαιτέρως στα τόσα χρόνια δίσεκτα— και που είναι για μένα το πιο τρανό παράδειγμα αξιοπρέπειας και ανιδιοτελούς αγάπης. Τις αδελφές μου Ματίνα και Άννα που μου μαθαίνουν ακόμα τι θα πει ευφυΐα, δυναμισμός, θάρρος, σθένος, αξιοπρέπεια, στήριξη, υπομονή, επιμονή, καλοσύνη, συμπράσταση, εντιμότητα, ειλικρίνεια, αλληλεγγύη, και πάνω και πέρα απ' όλα αγάπη και που μου αποδεικνύουν καθημερινά την ισχύ εν τη ενώσει. Και φυσικά εκείνους και εκείνη εκεί ψηλά, που είναι πάντα παρόντες και που έγιναν οδηγός ζωής για μένα.

Τέλος, θα ήθελα, πέρα από τη μαμά μου, τη Ματίνα και την Άννα να αφιερώσω όλη αυτή την προσπάθεια στη μνήμη του πιο αγαπημένου μου, που ελπίζω από εκεί ψηλά να είναι περήφανος για μένα και να χαμογελά με το πιο ζεστό χαμόγελο που τόσο μου έχει λείψει...

...Εάν μπόρεσα να δω πιο μακριά, είναι γιατί στεκόμουν πάνω σε ώμους γιγάντων...

Γιώτη Χριστίνα

Ιωάννινα 2021

Στη μαμά μου Ευαγγελία, τη Ματίνα, την Άννα
και στο μπαμπά μου. Ωσει παρών...

Θεωρητική και Πειραματική Μελέτη Δομής και Ιδιοτήτων φωσφορικών υάλων με στοιχεία Μεταπτώσεως

Χριστίνα Γιώτη

Διδακτορική Διατριβή

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Περίληψη

Το αντικείμενο της διατριβής αυτής είναι η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των φωσφορικών υάλων σιδήρου. Ο σίδηρος, όπως και άλλα στοιχεία μεταπτώσεως, εμφανίζεται στις φωσφορικές υάλους με περισσότερους από ένα αριθμό οξειδωσης, γεγονός που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη δομή και τις ιδιότητές του και παράλληλα καθιστά πολύ ενδιαφέρουσα τη μελέτη του. Οι υάλτοι $x(\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$, $0.18 < x < 0.50$ που παρασκευάστηκαν, αναλύθηκαν ως προς τη δομή τους με φασματοσκοπίες Raman, και Mid-IR (μέσου υπερύθρου) και επιχειρήθηκε η ταυτοποίηση των βασικών ταινιών και άλλων χαρακτηριστικών των φασμάτων σε συγκεκριμένες δονήσεις των δομικών μονάδων του υαλώδους φωσφορικού δικτυώματος. Με φασματοσκοπία Far-IR (άπω υπερύθρου) και Mössbauer, μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις κατιόντων Fe με τα οξυγόνα, όπως η γεωμετρία, η ισχύς των δεσμών, το σθένος και το ενεργό φορτίο του κατιόντος-ανιοντικού περιβάλλοντος. Η υαλώδης φύση των δειγμάτων, πιστοποιήθηκε μέσω περίθλασης ακτίνων- X, ενώ μελετήθηκε η θερμική τους συμπεριφορά (προσδιορίστηκαν T_g , T_c) με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Εξετάστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υάλων με μετρήσεις πυκνότητας και χημικής ανθεκτικότητας. Τα δονητικά φάσματα έδειξαν ότι οι φωσφορικές αλυσίδες τετραέδρων (Q^3 , Q^2) που κυριαρχούν σε μικρές τιμές του $x < 0.18$, διαρρηγνύονται για τιμές του $x > 0.40$, σε μικρότερες δομικές φωσφορικές μονάδες όπως οι πυρο-φωσφορικές (Q^1), ενώ η

παρουσία των απομονωμένων ορθο-φωσφορικών μονάδων (Q^0) δεν φαίνεται να ευνοείται ακόμα και για τιμές του $x \geq 0.50$. Χαρακτηριστικό της δομής των υάλων υψηλού περιεχομένου σε σίδηρο, η συνύπαρξη όλων των φωσφορικών μονάδων Q^2 , Q^1 και Q^0 . Τα αποτελέσματα αυτά βρέθηκαν σε συμφωνία και με τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς που ακολούθησαν, οι οποίοι περιελάμβαναν την βελτιστοποίηση της δομής, τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής του συστήματος καθώς και τον υπολογισμό των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης του φάσματος Raman.

Οι αλληλεπιδράσεις των κατιόντων σιδήρου και των οξυγόνων του φωσφορικού δικτυώματος μελετήθηκαν κυρίως μέσω των απορροφήσεων των υάλων στην περιοχή του άπω υπερύθρου αναδεικνύοντας τρεις διακριτές θέσεις υποδοχής οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις του κατιόντος του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) αντίστοιχα με αντίστοιχα διαφορετικό ενεργό φορτίο αλληλεπίδρασης q_{eff} (κατιόντος-ανιοντικού περιβάλλοντος) που εκτιμήθηκε από τις ολοκληρωμένες εντάσεις απορρόφησης $\langle A \rangle$. Επίσης υπολογίστηκε η ενεργή σταθερά δύναμης F_{Fe-O} η οποία έχει πλήρη εξάρτηση από τη σύσταση της υάλου, ακολουθώντας μια συστηματική αύξηση- σχεδόν γραμμική και είναι δυνατόν να αποδοθεί στην αντίστοιχη αύξηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων κατιόντων σιδήρου και ανιοντικών θέσεων στο υαλώδες δικτύωμα. Η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} φαίνεται να επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες των υάλων του συστήματος, με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, την πυκνότητα, αλλά και το μοριακό όγκο να επηρεάζονται από τις αλλαγές στη σχετική συγκέντρωση των FeO_6 και FeO_4 μονάδων, ενώ η εισαγωγή μεγαλύτερου ποσοστού σιδήρου ενισχύει τις φωσφορικές αλυσίδες, όπως πιστοποιήθηκε από τις μετρήσεις της χημικής ανθεκτικότητας.

Η πολυπλοκότητα της δομής των φωσφορικών υάλων- ιδιαίτερα της σύστασης $0.40Fe_2O_3-0.60 P_2O_5$ (mol) και η ευρεία χρήση τους σε εγκλεισμό αποβλήτων λόγω της εξαιρετικής χημικής τους ανθεκτικότητας εξετάστηκε σε αντιστοιχία με μια σειρά υποθέσεων που επιδεικνύουν πώς ο ρυθμός ψύξης επηρεάζει ορισμένες από τις ιδιότητες της παραγόμενης υάλου. Πραγματοποιήθηκε πειραματική και θεωρητική διερεύνηση -με χρήση φασματοσκοπιών Mössbauer, Raman και υπερύθρου και μοριακή δυναμική (MD)- της επίδρασης των διαφορετικών ρυθμών ψύξης των τηγμάτων, στη δομή των υάλων που προέκυψαν. Τα αποτελέσματα

μελετήθηκαν σε συνδυασμό με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των αντίστοιχων υάλων. Πιστοποιήθηκε πώς η ατομική δομή εξαρτάται από τη θερμική ιστορία του κάθε υλικού, ενώ η θεωρητική μελέτη των δομικών λεπτομερειών σε ατομικό επίπεδο μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, συνέκλιναν στο ίδιο συμπέρασμα.

Παράλληλα, ανεξάρτητα από την οξειδωτική κατάσταση στην αρχική σύσταση, η τελική ύαλος περιλαμβάνει κατιόντα δισθενούς (Fe^{2+}) και τρισθενούς (Fe^{3+}) σιδήρου, τα οποία πιθανότατα καθορίζουν τη δομή και τις ιδιότητές της. Γι' αυτό, στη συνέχεια μελετήθηκε και πάλι η στοιχειομετρία $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$, μέσω της παρασκευής υάλων σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας -χρόνου που οδήγησαν σε δείγματα με διαφορετικά ποσοστά δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Πρωτίστως πιστοποιήθηκε η άμορφη φύση των δειγμάτων μέσω περίθλασης ακτινών- X, ενώ παράλληλα εξετάστηκε η συμπεριφορά τους σε θερμική επεξεργασία. Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε μια εκτενής ανάλυση των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών των υάλων, μέσω φασματοσκοπιών Raman, υπερύθρου, άπω υπερύθρου και Mössbauer με στόχο την ταυτοποίηση των βασικών ταινιών των φασμάτων σε συγκεκριμένες δομικές μονάδες και περιβάλλοντα των κατιόντων της υαλώδους δομής. Παράλληλα, μελετήθηκε η πυκνότητα του συστήματος και η χημική του ανθεκτικότητα, ενώ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Μοριακής Δυναμικής (MD) προκειμένου να υπάρξει μια πιο σαφής δομική εικόνα της συμπεριφοράς των δύο υάλων.

Τη δομική διερεύνηση ακολούθησε η διαδικασία υαλοποίησης του συστήματος, αφού προηγουμένως προηγήθηκε η προσρόφηση τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου. Τα προσροφητικά μέσα που δοκιμάστηκαν ήταν υδροξυαπατίτης και μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου, ενώ η αδρανοποίηση-αποθήκευση του ρύπου πραγματοποιήθηκε σε φωσφορική ύαλο σιδήρου σύστασης $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$. Η επιτυχής σύνθεση των νανοσωματιδίων αποδείχθηκε με δονητική φασματοσκοπία και περίθλαση ακτινών-X, η επιτυχής προσρόφηση χρωμίου εξετάστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και φασματοσκοπία υπεριώδους, ενώ μετά το πέρας της διαδικασίας υαλοποίησης οι παραγόμενες ύαλοι ταυτοποιήθηκαν ως προς την υαλώδη δομή τους με περίθλαση ακτινών-X και ανάλυση EDS, ενώ η καθαντό δομή τους με δονητική φασματοσκοπία. Παράλληλα,

μελετήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υαλωδών συστημάτων όπως η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η χημική ανθεκτικότητα και πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές έκπλυσης. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό τον υδροξυαπατίτη για καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων από τρισθενές χρώμιο.

Theoretical and Experimental Structural Study of and Properties of phosphate glasses with Transition Elements

Christina Gioti

PhD Thesis

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110, Ioannina, Greece

Abstract

This thesis addresses the structural and properties investigation of iron phosphate glasses. It is a well-known fact that iron, like other transition elements, occurs in phosphate glasses with more than one oxidation states. Therefore, the latter has a structural impact which affects the glass properties and at the same time renders iron study an interesting field of investigation. The structure of the system $x(\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$, $0.18 < x < 0.50$ was investigated by Raman and infrared spectroscopy in order to determine the basic bands and spectroscopic characteristics of the structural phosphate units. The hyperfine parameters from the Mössbauer spectra and Far-IR spectroscopy were used for the understanding of the Fe-O cation interaction and more precisely with regards to geometry, the nature of the bonds between the anions in question and various metal polyhedral and valence. The vitreous nature of the samples was confirmed by X-ray diffraction, while their thermal behavior (T_g , T_c) was studied by differential thermal analysis (DTA). The physical properties of the system were examined through density and chemical durability measurements. Vibrational spectra indicated that the phosphate chains of tetrahedra (Q^3 , Q^2), which are dominant at small values of $x < 0.18$, are depolymerized at values of $x > 0.40$ in smaller structural phosphate units such as pyrophosphates (Q^1), while

the presence of isolated orthophosphate units (Q^0) do not appear to be favored even for values of $x \geq 0.50$. The main characteristic of the high iron-content glasses structure is the coexistence of all phosphate units Q^2 , Q^1 and Q^0 . These results were in good agreement with the subsequent quantum mechanics calculations, which included the structure optimization, the electronic structure calculation of the system as well as the harmonic vibration frequencies calculation of the Raman spectrum.

The iron cation and oxygen phosphate network interactions were mainly studied through Far IR spectroscopy and the absorption in this area revealed three distinct host sites which are attributed to the ferrous and ferric cation vibrations respectively. Notably, different q_{eff} (cation-anionic environment) interaction charge estimated by integrated absorbance of the cation-motion band $\langle A \rangle$. In light of this evidence, active force constant F_{Fe-O} was consequently calculated and appeared to be almost linearly increased. Moreover it can be attributed to the corresponding strength interaction increase of the iron cation and anionic sites in the glass network. That structural information combined with alterations of the relative concentration of FeO_6 and FeO_4 units help explain physical trends in properties, including thermal properties and crystallization tendency, density, molar volume, while the continuous additional iron content has a strong impact on the phosphate chains strengthening, as evidenced by dissolution rates.

Moreover, this thesis addresses a better understanding of the complex structural details of the iron phosphate glasses and especially the binary $0.4Fe_2O_3 - 0.6P_2O_5$ (mol) nominal system, which exhibits the most significant chemical durability. It has recently gained additional attention for encapsulating many types of waste for long term usage by developing and testing a series of hypothesis indicating how cooling rate affects some of the properties of the produced glass. By examining different cooling rates of the melt empirically, we aim to produce a more complete understanding of how atomic arrangement is in some way a result of the thermal history, particularly in the transformation range. The results of Mössbauer and Raman spectroscopies have been used to examine this hypothesis combined with the physical and chemical properties that were inquired, such as density, chemical durability, and thermal analysis. The local ordinances around phosphorous, ferrous, and ferric ions were also theoretically studied through molecular dynamics simulations.

Regardless of the oxidation state, iron commonly exists in two valence states, as Fe^{2+} or Fe^{3+} , which probably define the structure and the properties of the produced glass. Therefore, the purpose was to determine how the iron redox equilibrium, structure, and properties of the binary system $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (mol) varied according to melting time and temperature. The vitreous nature of the samples was confirmed by X-ray diffraction, while their thermal behavior (T_g , T_c) was studied by differential thermal analysis (DTA). Subsequently Raman, Infrared, Far Infrared and Mössbauer spectroscopies were used to identify the basic spectra bands in particular structural units and cation sites of the glassy structure. Meanwhile, density and chemical durability were studied, while the structural landscape was evaluated through Molecular Dynamics simulations.

Structural investigation was followed by vitrification, while previously adsorption of trivalent and hexavalent chromium was tested. The adsorbents that removed chromium ions were hydroxyapatite and iron magnetic nanoparticles. Waste loading storage was immobilized into the iron phosphate glass system $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.6\text{P}_2\text{O}_5$. Vibrational spectroscopies and X-ray diffraction confirmed the successful synthesis of the nanoparticles, whereas atomic adsorption and Ultraviolet spectroscopies were used to test the adsorption mechanism. The vitrified sample revealed its glassy state by X-Ray diffraction and EDS analysis, and was characterized by vibrational spectroscopies. Moreover physical, and chemical properties were studied; namely density, molar volume and differential thermal analysis (DTA), while dissolution rate methods and leaching tests were performed. The exact same procedure was followed for hydroxyapatite as adsorbent for the removal of trivalent chromium ions from water.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	v
Abstract	ix
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο – ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	i
1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Σκοπός της εργασίας.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΕΝΝΟΙΩΝ	15
2.1. Η ύαλος	16
2.1.1. Δομή και Σύσταση Υάλων	16
2.1.2 Πρότυπα Δομής Υάλων.....	20
2.1.3. Σχηματισμός της Υάλου.....	26
2.2. Δομή Φωσφορικών Υάλων	29
2.2.1.Υαλώδες P ₂ O ₅ , O/P= 2.5	32
2.2.2. Δυσαικές Φωσφορικές Υαλοι.....	33
2.2.3. Βαθμός τροποποίησης των φωσφορικών υάλων – Λόγος O/P	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο – ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΜΗΣ ΥΑΛΩΝ	38
3.1 Υπολογιστική Κβαντική Χημεία.....	39
3.1.1 Εισαγωγή.....	39
3.1.2.Επιμέρους Κβαντομηχανικές Μεθοδολογίες.....	40
3.1.3. Η μέθοδος Hartree- Fock.....	41
3.1.4. Η Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)	46
3.1.5 Σύνολα Βάσης	52
3.2. Μοριακή Δυναμική	57
3.2.1.Εισαγωγή.....	57
3.2.2.Επιλογή Δυναμικού- Δυναμικό Lennard- Jones.....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	64
4.1. Παρασκευή υάλων στο σύστημα FeO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅	65

4.2 Παρασκευή της υάλου 0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ με διαφορετικές ταχύτητες ψύξης.....	67
4.3 Παρασκευή της υάλου 0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ με διαφορετικά ποσοστά Fe ²⁺ /Fe ³⁺	69
4.4 Προσρόφηση Τρισθενούς Χρωμίου σε Υδροξυαπατίτη και μελέτη Υαλοποίησης-Σταθεροποίησης του Ρύπου.....	70
4.4.1. Σύνθεση Υδροξυαπατίτη	71
4.4.2. Προετοιμασία Αρχικού Διαλύματος.....	72
4.4.3 Παραμονή δειγμάτων στο αρχικό διάλυμα χρωμίου- Προσρόφηση	73
4.4.4 Υαλοποίηση- Δοκιμή υαλώδους συστήματος	75
4.4.5 Υαλοποίηση του συστήματος με προσροφημένο χρώμιο	76
4.5. Προσρόφηση Εξασθενούς Χρωμίου σε Υδροξυαπατίτη και νανοσωματίδια σιδήρου και μελέτη Υαλοποίησης- Σταθεροποίησης του Ρύπου	78
4.5.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρουμηδενικού σθένους (Zero valent Iron).....	79
4.5.2. Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη	80
4.5.3. Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγκεμίτη.....	80
4.5.4. Προσρόφηση Χρωμίου.....	81
4.5.4.1. Καμπύλη βαθμονόμησης για την συγκέντρωση του Cr(VI)	81
4.5.4.2. Μελέτη της ικανότητας των νανοσωματιδίων και του υδροξυαπατίτη στη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI)	83
4.6. Παρασκευή Υάλων με τη μέθοδο Robocasting.....	83
4.6.1. Παρασκευή υάλου για τη μέθοδο Robocasting	84
4.6.2. Προετοιμασία Δείγματος.....	84
4.6.2.1. Ξηρή άλεση	84
4.6.2.2. Υγρή άλεση	85
4.6.2.3. Επιλογή κατάλληλης σύστασης.....	86
4.7. Οργανολογία.....	88
4.7.1 Τεχνικές Χαρακτηρισμού	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	
xFe ₂ O ₃ (1-x)P ₂ O ₅ (0.18<x<0.50).....	101
5.1.Εισαγωγή.....	102
5.2. Περίθλαση ακτινών- X.....	102
5.2.2. Στοιχειακή Ανάλυση XRF και Φασματοσκοπία Mössbauer.....	103
5.3.2. Προσδιορισμός λόγου O/P	108
5.3.3. Φάσματα Raman του συστήματος xFe ₂ O ₃ (1-x)P ₂ O ₅ (0.18<x<0.50).....	109
5.3.4 Φάσματα Υπερύθρου του συστήματος xFe ₂ O ₃ (1-x)P ₂ O ₅ (0.18<x<0.50)	115

5.3.5. Φάσματα Άπω Υπερύθρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$)	120
5.4. Φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων του συστήματος $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	134
5.4.1 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$	134
5.4.2 Πυκνότητα και Μοριακός όγκος των Υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$	140
5.4.3. Χημική ανθεκτικότητα του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(1-x)P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$)	149
5.5. Μελέτη Κβαντοχημικών Θεωρητικών Υπολογισμών	159
5.5.1. Περιγραφή Θεωρητικής Κβαντομηχανικής Υπολογιστικής Διαδικασίας	159
5.5.2. Εισαγωγή	162
5.5.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	163
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο - ΡΥΘΜΟΣ ΨΥΞΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.60\text{P}_2\text{O}_5$	180
6.1. Εισαγωγή	181
6.2 Φασματοσκοπία Mossbauer και προσδιορισμός λόγου O/P	184
6.3. Φασματοσκοπία Raman	187
6.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου	191
6.5. Φυσικές και χημικές ιδιότητες υάλων	194
6.5.1. Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης	194
6.5.2. Πυκνότητα και Μοριακός όγκος	197
6.5.3. Χημική Ανθεκτικότητα	199
6.5. Μοριακή Δυναμική	203
6.5.1 Πειραματική Διαδικασία Μοριακής Δυναμικής	203
6.5.2. Αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής	209
6.5.2.1. Συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής	209
6.5.2.2. Συναρτήσεις Κατανομής Ζευγών- Ανάλυση Αριθμού σύνταξης	215
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο - ΥΑΛΟΙ $0.40 \text{FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ	225
7.1. Εισαγωγή	226
7.2. Περίθλαση ακτινών- X	227
7.3. Δομική Μελέτη του συστήματος $0.40 \text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (mol) με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+}	228
7.3.1. Στοιχειακή Ανάλυση XRF και Φασματοσκοπία Mössbauer	228
7.3.2. Προσδιορισμός λόγου O/P και απώλεια μάζας	230
7.3.3. Φάσματα Raman του συστήματος $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+}	231

7.3.4 Φάσματα Υπερύθρου του συστήματος $40\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $60\text{P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+}	234
7.3.5. Φάσματα Άπω υπερύθρου του συστήματος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+}	237
7.4. Φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -1hour,1150°C και $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -2 hours,1450°C.....	244
7.4.1 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης των υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -1 hour,1150°C και $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -2hours,1450°C	244
7.4.2 Πυκνότητα και Μοριακός όγκος των υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -1 hour,1150°C και $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -2 hours,1450°C	248
7.4.3 Χημική Ανθεκτικότητα των υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ 1 hour,1150°C και $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ -2 hours,1450°C.....	251
7.5. Μοριακή Δυναμική	256
7.5.1. Πειραματική Διαδικασία	256
7.5.2. Αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής	258
7.5.2.1. Συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής	258
7.5.2.2. Συναρτήσεις Κατανομής Ζευγών- Ανάλυση Αριθμού σύνταξης.....	261
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΗΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ- ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ	269
8.1. Εισαγωγή.....	270
8.2. Μελέτη της ικανότητας του υδροξυαπατίτη για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, από ιόντα Cr^{3+}	274
8.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων για την ακινητοποίηση του ρύπου	280
8.3 Ακτινοποίηση του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου- Υαλοποίηση.....	282
8.3.1 Περίθλαση ακτίνων- X.....	283
8.3.2 Φασματοσκοπία Raman	285
8.3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου	287
8.3.4. Δοκιμές Έκπλυσης	289
8.3.5. Χημική ανθεκτικότητα	291
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ^ο - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ- ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ	296
9.1. Εισαγωγή.....	297
9.2. Αποτελέσματα Σύνθεσης Νανοςωματιδίων Σιδήρου.....	297
9.2.1. Νανοςωματίδια Μαγνητίτη (Fe_3O_4).....	297
9.2.1.1. Περίθλαση ακτίνων-X νανοςωματιδίων Μαγνητίτη (Fe_3O_4).....	297

9.2.1.2. Φάσμα Απορρόφησης Υπερύθρου Μαγνητίτη (Fe_3O_4).....	299
9.2.2. Νανοσωματίδια Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	300
9.2.2.1. Περίθλαση ακτινών-X Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	300
9.2.2.2. Φάσμα Υπερύθρου Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	301
9.2.3. Νανοσωματίδια Σιδήρου Μηδενικού Σθένους (ZVI).....	303
9.2.3.1. Περίθλαση ακτινών-X Σιδήρου Μηδενικού Σθένους (ZVI)	303
9.2.3.2. Φάσμα Υπερύθρου Σιδήρου Μηδενικού Σθένους (ZVI)	305
9.3. Μελέτη της ικανότητας των μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου και του υδροξυαπατίτη για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, από ιόντα Cr^{6+}	306
9.3.1 Καμπύλη βαθμονόμησης για τη συγκέντρωση του Cr(VI)	306
9.3.2. Εξέταση της προσροφητικής ικανότητας των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, μαγκεμίτη, σιδήρου μηδενικού σθένους και υδροξυαπατίτη.....	309
9.4 Μελέτη Υαλοποίησης- Σταθεροποίησης του Ρύπου [Cr(VI)]	318
9.4.1. Προσρόφηση Cr(VI)	318
9.4.2.Ακτινοποίηση του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου- Υαλοποίηση.....	322
9.4.3.Περίθλαση ακτινών- X.....	323
9.4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) –Ανάλυση EDS	324
9.4.4.1. Μελέτη της επιφάνειας των υάλων με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	324
9.4.5. Φάσματα Raman.....	328
9.4.6. Φάσματα Υπερύθρου του συστήματος.....	330
9.4.7. Δοκιμή Έκπλυσης.....	332
9.4.8. Χημική Ανθεκτικότητα	334
ΕΦΑΡΜΟΓΗ- ΜΕΘΟΔΟΣ ROBOCASTING.....	339
10.1. Εισαγωγή.....	340
10.2. Πειραματικές Παράμετροι.....	344
10.3 Αποτελέσματα	346
10.3.1. Περίθλαση ακτινών-X	346
10.3.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.....	347
10.3.3. Μετρήσεις Πυκνότητας.....	351
10.3.4. Βελτιστοποίηση μελάνης Robocasting.....	353
10.3.5. Μέγεθος πόρων	355
10.3.6: Ρομποχύτευση	355
10.3.7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	356

10.3.7. Χημική Ανθεκτικότητα των παραγόμενων υλικών	360
Συμπεράσματα.....	364
Παράρτημα	371
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	411

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Εισαγωγή

Οι φωσφορικές ύαλοι εδώ και πολλά έτη έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τόσο από επιστημονική, αλλά και τεχνολογική άποψη, εξαιτίας των μοναδικών φυσικών ιδιοτήτων τους, όπως είναι χαμηλές τιμές T_g , υψηλοί συντελεστές θερμικής διαστολής, εμφάνιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας και μεγάλη ποικιλία συστάσεων. Αυτές οι ιδιότητες τις καθιστούν χρήσιμες για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως για υποδοχείς λέιζερ, στερεούς ηλεκτρολύτες, φωτο-αγωγούς και υλικά για ακινητοποίηση πυρηνικών αποβλήτων [1],[2],[3]. Ακόμη, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των φωσφορικών υάλων μπορούν να βελτιστοποιηθούν ελέγχοντας τις συνθήκες παρασκευής και τη χημική τους σύσταση. Ωστόσο, λόγω της φτωχής τους χημικής ανθεκτικότητας και της ευαισθησίας τους στην υγρασία δεν χρησιμοποιούνται με τη δυναμική που όφειλαν. Η αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας αυτών των συστημάτων υάλων έχει επιχειρηθεί και είναι δυνατόν να βελτιωθεί σημαντικά με την προσθήκη Fe_2O_3 [4],[5],[6], με αποτέλεσμα οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου να αποτελούν υλικά μεγάλου ενδιαφέροντος για διάφορες τεχνολογικές και βιολογικές εφαρμογές [7], [8], όπως: οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου ανήκουν στην οικογένεια των ημιαγωγών υάλων οξειδίων μετάβασης, οι οποίες με επαρκείς συγκεντρώσεις οξειδίου του σιδήρου, επιδεικνύουν συμπεριφορά "polaron hopping" [9], [10]. Επίσης, οι αλκαλικές φωσφορικές ύαλοι σιδήρου και τα αντίστοιχα υαλοκεραμικά, έχουν πρόσφατα αναπτυχθεί ως υλικά καθόδου για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νατρίου [11] και λιθίου [12], [13]. Από την άλλη μεριά η προσθήκη μικρών ποσοτήτων (συνήθως μικρότερες από 10%, mole) οξειδίου του σιδήρου σε φωσφορικές υάλους νατρίου- ασβεστίου, επηρεάζει τους ρυθμούς αποδόμησης τους σε βιολογικά περιβάλλοντα, καθιστώντας τις υάλους αυτές υποψήφιες για εφαρμογές μηχανικής ιστών [14] και ινών για ενίσχυση σύνθετων υλικών για επισκευή οστών [15].

Ακόμη πιο πρόσφατα, έχει διαφανεί ότι οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου έχουν κερδίσει την προσοχή λόγω της χρήσης τους ως υποδοχείς για υαλοποίηση υψηλού επιπέδου πυρηνικών αποβλήτων [16]–[39], απόρροια της εξαιρετικής χημικής ανθεκτικότητας και της υψηλής ικανότητας φόρτωσης αποβλήτων που κατέχουν.

Ιδιαίτερα στον τομέα της υαλοποίησης, κατέχουν σωρεία πλεονεκτημάτων, μερικά εκ των οποίων είναι τα ακόλουθα [15], [28] [40], [34]:

- (α) Υψηλή χημική σταθερότητα του τελικού προϊόντος
- (β) Υψηλή χημική σταθερότητα με αντοχή στο χρόνο
- (γ) Ελκυστικά φυσικά χαρακτηριστικά (π.χ. ανώτερες μηχανικές ιδιότητες)
- (δ) Ευελιξία σε σχέση με το ευρύ φάσμα αποβλήτων που μπορεί να ακινητοποιήσουν
- (ε) Σημαντική μείωση του όγκου των αποβλήτων που κυμαίνεται από 20% έως 97%

Αυτά τα σημαντικά πλεονεκτήματα προέρχονται από τη φύση της υαλοποίησης, τα προϊόντα και τις προϋποθέσεις που απαιτούνται για τη σύνθεσή τους.

Ως απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει. Ο όρος «απόβλητα» καλύπτει υλικά σε ένα ευρύ φάσμα φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες, τα οποία ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση διακρίνονται σε αέρια, στερεά και υγρά.

Στην κατηγορία των αερίων περιλαμβάνονται κυρίως τα αστικά αερολύματα και τα αέρια απόβλητα από την μεταποίηση, αλλά και εκνεφώματα υγρών (οργανικών διαλυτών, οξέων και άλλων ουσιών) τα οποία παρουσιάζουν υψηλή τάση εξάτμισης. Στα στερεά απόβλητα ανήκουν τα αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα, τα απόβλητα οικοδομικών κατεδαφίσεων, τα πετρελαιοειδή, τα απόβλητα κτηνοτροφικών και γεωργικών εκμεταλλεύσεων, τα απόβλητα των ορυχείων και των μεταλλείων, τα απόβλητα εκσκαφών (από ξηρά και θάλασσα), η ιλύς από την επεξεργασία αστικών λυμάτων και τη βιομηχανία και τα νοσοκομειακά απορρίμματα. Τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα στερεά υπολείμματα τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα υγρό μέσο (νερό ή κάποιο οργανικό διαλύτη) και αποτελούν σήμερα μια από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος. Κύριες πηγές προέλευσης των υγρών αποβλήτων είναι τα οικιακά, τα αστικά και τα βιομηχανικά απόβλητα. Γενικά οι κύριοι ρύποι των υγρών αποβλήτων είναι τα οργανικά βιοαποικοδομήσιμα υλικά, τα οργανικά μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά, θρεπτικά υλικά, τοξικές ουσίες (π.χ. θειούχα, τα χρωμικά, τα αρσενικά άλατα, τα κυανιούχα, οι φαινόλες και τα παράγωγά τους, τα οργανοσφωρικά, το οργανικό θείο, τα αλογόνα), βαρέα μέταλλα,

άλλα ανόργανα υλικά (π.χ. χλωριούχο νάτριο), παθογόνοι μικροοργανισμοί (π.χ. *Escherichiacoli* κ.α.)

Πρόσφατες αναλύσεις από το Ηνωμένο Βασίλειο κάνουν λόγο για τεράστια μεγέθη αποβλήτων [41], [42]. Η περιβαλλοντική νομοθεσία της Ευρώπης απαιτεί τώρα τη διάθεση ενεργών ή επικίνδυνων αποβλήτων σε καθορισμένους χώρους και απαγορεύει την υγειονομική ταφή ορισμένων αποβλήτων, για παράδειγμα υγρών, για τα οποία απαιτείται προεπεξεργασία πριν τη διάθεση [43]. Μέχρι πολύ πρόσφατα η απόρριψη αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής ήταν σχετικά φθηνή, ωστόσο ο φόρος υγειονομικής ταφής αυξάνεται αναγκάζοντας τους παραγωγούς αποβλήτων να λάβουν υπόψη τους την ανακύκλωση και τη μείωση των αποβλήτων.

Ως γνωστόν τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και τείνουν να εισέρχονται σε οργανισμούς και με δεδομένη την τοξικότητά τους είναι αρκετά επικίνδυνα [44], [45], [46], [47], [48]. Το χρώμιο είναι το εικοστό πρώτο σε μεγαλύτερη αφθονία στοιχείο στον φλοιό της γης και χρησιμοποιείται σε διάφορα μεταλλικά προϊόντα και διαδικασίες [49], [50]. Αποτελεί ένα από τα κύρια βαρέα μέταλλα του οποίου τα ανιόντα είναι δυνατόν να βρεθούν σε νερό με διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις [51]. Τα ιόντα χρωμίου εισέρχονται στους υδάτινους πόρους ως απόβλητα από βαφές, χαρτιά, επιμετάλλωση χρωμίου, χρώματα, φαρμακευτικές και βιομηχανίες δερμάτινων προϊόντων [52]. Σε πολλά σημεία, εισέρχεται στο περιβάλλον μέσω διαρροής, κακής αποθήκευσης, ή λόγω μη ασφαλών πρακτικών διάθεσης [49],[53]. Οι σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου είναι Cr(III) και Cr(VI) και μεταξύ αυτών, το Cr(III) λειτουργεί ως θρεπτικό συστατικό για τον έλεγχο του μεταβολισμού των πρωτεϊνών. Όμως, το Cr(VI) που είναι 500 φορές πιο επιβλαβές από το τρισθενές [48],[54], παρουσιάζει κινητικότητα στο περιβάλλον και κυρίως προέρχεται από διαλυμένα ορυκτά και την πρόσδεση χρωμιδίων και άλλων ανόργανων στοιχείων που περιέχουν χρώμιο σε βραχώδη εδάφη και στο έδαφος γενικότερα [50]. Είναι αρκετά τοξικό για την ανθρώπινη υγεία, προκαλώντας τον ερεθισμό του δέρματος, καρκίνο του πνεύμονα, νεφρικές, ηπατικές και γαστρικές βλάβες, άσθμα, δερματίτιδας, ρινικό διάφραγμα και πνευμονίτιδα [48], [54], [55]. Από την επιβεβαίωση καρκινογόνων χαρακτηριστικών του Cr(VI), οι υπεύθυνοι οργανισμοί όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) και η περιβαλλοντική υπηρεσία προστασίας (EPA) βελτίωσαν τα πρότυπα τους στο πόσιμο νερό [51], [54]. Με βάση αυτά τα πρότυπα, η μέγιστη συγκέντρωση επιπέδων

Cr(VI) στο πόσιμο νερό θα πρέπει να μην είναι μεγαλύτερη από 0,05 mg /L [51]. Ως αποτέλεσμα των επιπτώσεων που φέρει το Cr (VI) στην υγεία, ο περιορισμός της επιτρεπόμενης συγκέντρωσης για την απελευθέρωσή του στην επιφάνεια του νερού και η εν συνεχεία αφαίρεσή του από το νερό και τα απόβλητα θα πρέπει να πραγματοποιείται με τις κατάλληλες τεχνικές [51], [56].

Η παρουσία του χρωμίου και οι εν δυνάμει λύσεις συνεχίζουν να αποτελούν μια πρόκληση σήμερα. Οι περιβαλλοντικοί νόμοι παγκοσμίως γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί και η τάση για αειφόρο ανάπτυξη οδηγεί σε έρευνα για ασφαλείς και σταθερές εναλλακτικές λύσεις αποθήκευσης για τα υπολείμματα χρωμίου προκειμένου να μειώσουν τις περιβαλλοντικές του επιπτώσεις. Παρά τις τεράστιες προσπάθειες να σταματήσει η μόλυνση του νερού και του εδάφους, είναι δεδομένο ότι ο κίνδυνος δεν έχει αποφευχθεί οριστικά. Τα κατάλοιπα που παράγονται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν χημικά προϊόντα χρωμίου, όπως χρωμικό νάτριο (Na_2CrO_4), αποτελούν κίνδυνο σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων στο ενδεχόμενο μη σωστής αποθήκευσης. Αν και σήμερα υπάρχουν υδρομεταλλουργικές μέθοδοι εκχύλισης για αποτελεσματικό έλεγχο του χρωμίου, υπάρχει κίνδυνος περιβαλλοντικής μόλυνσης εάν δεν ληφθούν μέτρα ελέγχου των υπολειμμάτων που προέρχονται από αυτά [44],[40]. Οι παραδοσιακές μέθοδοι για τη λήψη χρωμικού νατρίου σε εμπορική κλίμακα αναπτύχθηκαν σε ανοιχτούς περιστροφικούς κλιβάνους με περιορισμένη απόδοση παραγωγής. Τα υπολείμματα της διαδικασίας που παράγονται περιέχουν τιμές που υπερβαίνουν το συνιστώμενο εύρος 0,1-0,2% εξασθενούς χρωμίου [44]. Η λύση για τη μείωση του Cr^{6+} σε ένα λιγότερο τοξικό χημικό είδος είναι δύσκολη, καθώς συνεπάγεται σπατάλη οικονομικών πόρων χωρίς να παρέχει, στις περισσότερες περιπτώσεις, ελκυστικές εμπορικές επιλογές. Οι περιοχές που έχουν μολυνθεί από αυτά τα υπολείμματα αποτελούν σήμερα τη μεγαλύτερη πηγή μόλυνσης με Cr^{6+} [57].

Έχουν διερευνηθεί πολυάριθμες μέθοδοι για την απομάκρυνση του Cr (VI) από το νερό, όπως ηλεκτροπηκτικότητα, καταβύθιση, ηλεκτροχημική αναγωγή, διαχωρισμός μεμβράνης, διαδικασία ανταλλαγής ιόντων, διαδικασία προσρόφησης και βιολογική διαδικασία [58], [59], [60], [61], [62], [63], [64]. Μεταξύ όλων αυτών, η προσρόφηση είναι η πιο πολλά υποσχόμενη τεχνική και μια εφικτή εναλλακτική λύση [10].

Η προσρόφηση είναι μια από τις πιο ευνοϊκές διαδικασίες επειδή μπορεί να εκτελεστεί εύκολα και επίσης είναι οικονομική και αποτελεσματική. Έχουν αναπτυχθεί αρκετοί τύποι προσροφητικών μέσων όπως MOFs [65], πολυμερικές ρητίνες [66], ζεόλιθοι [67], συνθετικά πολυμερή υλικά, υλικά γραφενίου [68], νανοσωλήνες άνθρακα [69], βιοϋλικά [70], αλουμίνα [71], σίλικά [72], υδροξυαπατίτης [73], υδροταλκίτης [17], και δυαδικά οξείδια μετάλλων [74] για την αφαίρεση χρωμίου, ωστόσο, οι διαδικασίες προσρόφησης είναι οι πιο αποτελεσματικές τεχνικές για την απομάκρυνση των επικίνδυνων μετάλλων από το περιβάλλον, καθώς τα προσροφητικά υλικά είναι πολύ πιο εύκολο να αφαιρεθούν από τα υδατικά μέσα. Περαιτέρω, η τεχνική προσρόφησης γενικά θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος και έχει προταθεί για αφαίρεση χρωμίου με ελπιδοφόρα αποτελέσματα [51], χρησιμοποιώντας διαφορετικά προσροφητικά υλικά στο νερό και σε ροές αποβλήτων [51], [56]. Δυστυχώς, με δεδομένο ότι αρκετά από τα προσροφητικά υλικά είναι ακριβά, η έρευνα θα πρέπει να λειτουργήσει με σκοπό την παραγωγή προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους.

Μια μεγάλη ομάδα υλικών προς αυτή την κατεύθυνση, είναι τα νανοϋλικά. Ένα νανοϋλικό, παρουσιάζει πολλές ιδιότητες που το καθιστούν ιδανικό προσροφητικό μέσο για τα βαρέα μέταλλα που απαντούν σε μολυσμένα ύδατα. Μεταξύ των ιδιοτήτων αυτών περιλαμβάνονται:

- το σχετικά μεγάλο εμβαδό και μικρό μέγεθος,
- η υψηλή δραστηριότητα,
- η ικανότητα απομόνωσης των βαρέων μετάλλων,
- η ικανότητα ταχείας δράσης,
- η καλή ικανότητα δέσμευσης μετάλλων, και
- τα δομικά χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την αναγέννηση και την εκ νέου χρησιμοποίηση του νανοϋλικού.

Οι εφαρμογές των νανοϋλικών είναι εκτεταμένες ως προσροφητικά υλικά, φίλτρα, απολυμαντικά μέσα και αντιδραστήρια. Υπάρχουν όμως αυξανόμενες προσδοκίες για την επίτευξη μεθόδων πλήρους επεξεργασίας των υδάτων και εξυγίανσης του περιβάλλοντος.

Επί του παρόντος, τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ως πολλά υποσχόμενη εφαρμογή σε διάφορους τομείς αφαίρεσης τοξικών χημικών ουσιών από το νερό [51]. Ακόμη, νανοσωματίδια μαγνητίτη [51], [75], αιματίτη και μαγκεμίτη [28] έχουν

χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση του χρωμίου, αλλά όχι τόσο εκτεταμένα όσο άλλα υλικά.

Ένα παράδειγμα της δυναμικής της νανοτεχνολογίας στον εν λόγω τομέα αποτελεί η ανάπτυξη σιδήρου μηδενικού σθένους σε επίπεδο νανοκλίμακας. Το εν λόγω υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων και των επικίνδυνων αποβλήτων. Η χρήση τεχνικών νανοϋλικών (ή τεχνολογικά επεξεργασμένων νανοϋλικών) για τον καθαρισμό του περιβάλλοντος ξεκίνησε όταν ερευνητές ανακάλυψαν ότι μικρή ποσότητα σωματιδίων σιδήρου σε νανομέγεθος μπορεί να απομακρύνει τους ρύπους των υπόγειων υδάτων όπως τα πολυχλωροδιφαινύλια (PCB), τα οποία είναι γνωστό ότι είναι τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον και ότι είναι πιθανό να προκαλέσουν καρκίνο. Ο σίδηρος μηδενικού σθένους έχει μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί πολλά χρόνια για την αποκατάσταση των υπογείων υδάτων ως χημικός αναγωγικός παράγοντας για την αποικοδόμηση των τοξικών ουσιών σε μια αβλαβή μορφή.

Σε όξινα pH, τα περισσότερα είδη χρωμίου σε υδατικό διάλυμα είναι αρνητικά φορτισμένα. Έτσι, η ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στα νανοσωματίδια μαγνητίτη, μαγκεμίτη και μεταλλικών ειδών οδηγούν στην απομάκρυνση των συγκεντρώσεων χρωμίου από το υδατικό διάλυμα. Σύμφωνα με τους Hu et al. [28], η απορρόφηση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού ηλεκτροστατικής έλξης και ανταλλαγής υποκαταστατών σε διάφορες τιμές pH. Ακόμη, σύμφωνα με τους Tuutijärvi et al. [76] και Hu et al. [28] ο μαγκεμίτης (γ - Fe_2O_3) είναι δυνατόν να μειώσει τη συγκέντρωση χρωμίου από το υδατικό διάλυμα. Αυτοί οι συγγραφείς πρότειναν ότι η ηλεκτροστατική έλξη είναι ο κύριος μηχανισμός για την απομάκρυνση του χρωμίου από ένα υδατικό διάλυμα από νανοσωματίδια μαγκεμίτη και επίσης ότι η διαδικασία αυτή εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και το pH του διαλύματος [49].

Προηγούμενες έρευνες έδειξαν επίσης ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου παρουσιάζουν καλύτερη απορρόφηση χρωμίου από άλλα ανιόντα (παραδείγματος χάριν φωσφορικών και θειικών [49]). Παράλληλα η έρευνα έχει δείξει τη χρησιμότητα και άλλων υλικών σε αυτό τον τομέα. Ο υδροξυαπατίτης (HAp) αποτελεί ένα σημαντικό βιοσυμβατό ανόργανο υλικό που υπάρχει στα οστά και τα δόντια. Χρησιμοποιείται ευρέως στην περιβαλλοντική αποκατάσταση, σε φαρμακευτικά προϊόντα, σε εφαρμογές μηχανικής φαρμάκων και ιστών [52].

Ωστόσο, πέρα από τις χρήσεις του αυτές, διαθέτει σημαντική ικανότητα προσρόφησης χρωμίου, καθώς εφαρμόζεται ως προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων συμπεριλαμβανομένου του καδμίου, του μολύβδου, του ψευδαργύρου, του κοβαλτίου και του οξοβαναδίου [51].

Είναι προφανές ότι υπάρχει μεγάλη ανάγκη ερευνητικής δραστηριότητας με στόχο την ανάπτυξη μιας διαδικασίας θεραπείας του προβλήματος κατάλληλης για τις τρέχουσες ανάγκες, βελτιώνοντας έτσι τις περιβαλλοντικές συνθήκες, όχι μόνο σε περιοχές που έχει ήδη αναπτυχθεί το πρόβλημα (π.χ. Μεξικό), αλλά και σε άλλες τοποθεσίες στις οποίες παρουσιάζονται περιβαλλοντικά προβλήματα παρόμοια με αυτά. Ωστόσο, μέχρι στιγμής και με μη ικανοποιητική λύση του προβλήματος, το βλέμμα της επιστήμης έχει στραφεί σε μια σειρά καινούργιων τακτικών, προκειμένου όχι μόνο να καταστείλει το πρόβλημα των αποβλήτων, αλλά κυρίως να τα επανααξιοποιήσει και να τα επαναχρησιμοποιήσει. Μία από τις πιο ελπιδοφόρες και ευοίωνες τακτικές αποτελεί η υαλοποίηση.

Η υαλοποίηση είναι πλέον μια τεχνολογία καθιερωμένη, η οποία περιλαμβάνει τη μετατροπή των αποβλήτων σε σταθερή και ομοιογενή ύαλο μέσω θερμικής επεξεργασίας ή σύντηξης, με την πιθανή πρόσθετη τροποποίηση της αρχικής σύστασης με πρόσθετα. Αυτή η μέθοδος έχει διερευνηθεί και εφαρμοστεί με επιτυχία για διάφορους τύπους αποβλήτων, συχνά συνδυάζοντας ακόμη και τους δύο σκοπούς, δηλαδή την αδράνεια και την επαναχρησιμοποίηση των καταλοίπων. Εργοστάσια μικρής κλίμακας είναι ήδη ενεργά σε διάφορες τοποθεσίες σε όλο τον κόσμο [51].

Τα κύρια πλεονεκτήματα της διαδικασίας υαλοποίησης είναι [51]:

- Οι ανόργανες ύαλοι μπορούν να ενσωματώσουν μεγάλες ποσότητες ιόντων βαρέων μετάλλων, χημικά συνδεδεμένων στο ανόργανο άμορφο δίκτυό τους.
- Οι ύαλοι που λαμβάνονται είναι αδρανή υλικά ως προς τους περισσότερους χημικούς ή βιολογικούς παράγοντες, ώστε να μπορούν με ασφάλεια να διατεθούν σε χώρους υγειονομικής ταφής χωρίς προβλήματα ή να χρησιμοποιηθούν σε δρόμους, πεζοδρόμια, επιχώματα, κ.λπ.
- Η διαδικασία υαλοποίησης είναι δυνατόν να συμπεριλάβει απόβλητα διαφορετικών συνθέσεων και μορφών, όπως υγρά απόβλητα, λάσπες, στερεά ή τα πρόσθετά τους. Για το λόγο αυτό, μια καλά σχεδιασμένη μονάδα

υαλοποίησης θα πρέπει να είναι αρκετά ευέλικτη προκειμένου να χειριστεί απόβλητα διαφόρων τύπων, χωρίς ή έστω με ελάχιστη προεπεξεργασία.

- Η υαλοποίηση αποτελεί μια ώριμη τεχνολογία και τα συστήματα σχηματισμού υάλων έχουν μελετηθεί εκτενώς από τον ακαδημαϊκό χώρο, έτσι ώστε οι ιδιότητές τους να είναι αρκετά γνωστές.
- Η υαλοποίηση επιφέρει μεγάλη μείωση του όγκου των αποβλήτων.

Η πρώτη προσπάθεια υαλοποίησης των πυρηνικών αποβλήτων έγινε στη δεκαετία του 1960 χρησιμοποιώντας μια φωσφορική μήτρα υποδοχέα [51]. Λόγω της μεγάλης ποσότητας νατρίου που υπήρχε στα απόβλητα εκείνη την εποχή, η τελική μορφή απορριμμάτων ήταν μία φωσφορική ύαλος υψηλής περιεκτικότητας σε νάτριο, παρουσιάζοντας αρκετά πλεονεκτήματα όπως χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης και μικρότερους χρόνους τήξης σε σύγκριση με τα βοριοπυριτικά γυαλιά, όμως, τα προβλήματα της παρουσίας του νατρίου στις μορφές των αποβλήτων έγιναν σύντομα εμφανή. Τα φωσφορικά τήγματα νατρίου ήταν χημικά διαβρωτικά, η χημική ανθεκτικότητα των υάλων ήταν κακή, οι δοκιμές έκπλυσης θεωρήθηκαν ανεπιτυχείς και η τάση για κρυστάλλωση ήταν η αιτία να απορριφθούν όλες οι φωσφορικές ύαλοι ως πιθανές μήτρες υποδοχής αποβλήτων στις αρχές της δεκαετίας του 1970 [71].

Στη συνέχεια, το 1984 [77], [33], [34] αναπτύχθηκαν οι φωσφορικές ύαλοι μολύβδου-σιδήρου (LIP), οι οποίες αποτέλεσαν σημαντική βελτίωση σε σχέση με τις φωσφορικές υάλους νατρίου από πολλές απόψεις, καθώς τα τήγματά τους ήταν λιγότερο διαβρωτικά, με χαμηλές θερμοκρασίες και βραχείς χρόνους τήξης. Παράλληλα, οι παραγόμενες ύαλοι δεν ήταν επιρρεπείς στη διάβρωση και η χημική τους ανθεκτικότητα ανταγωνιζόταν εκείνη των βοριοπυριτικών υάλων. Ωστόσο, η χαμηλή φόρτωση αποβλήτων (περίπου 10 wt%), η χαμηλή ανθεκτικότητα των κρυσταλλωμένων ομολόγων τους και η περιορισμένη εμπειρία από την τήξη τέτοιων υάλων, οδήγησε στην απόρριψη των φωσφορικών υάλων μολύβδου-σιδήρου για περαιτέρω εξέταση της υαλοποίησης των πυρηνικών αποβλήτων.

Από τη στιγμή που πιθανές εναλλακτικές άλλων υαλωδών συστημάτων όπως οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου- μολύβδου απορρίφθηκαν, η κοινότητα διαχείρισης πυρηνικών αποβλήτων άρχισε να βλέπει τις βοριοπυριτικές υάλους ως μήτρες υποδοχέων που μπορούν να καλύψουν όλο το φάσμα των αποβλήτων. Αυτή η άποψη προέκυψε για δύο λόγους: Αρχικά, το μέγεθος των δεδομένων που ήταν διαθέσιμα εκείνη την εποχή για τα πυρηνικά απόβλητα που περιείχαν συστατικά μη συμβατά με

βοριοπυριτικές υάλους ήταν πολύ λιγότερα από τώρα και δεύτερον, οι βοριοπυριτικές υάλοι ήταν ένα πολύ γνωστό σύστημα για το οποίο οι τεχνολογίες τήξης που είχαν αναπτυχθεί για αρκετές δεκαετίες ήταν αποτελεσματικές. Η υιοθέτηση του πιο γνωστού συστήματος που βασίζεται σε βοριοπυριτικές υάλους θεωρήθηκε ως προσέγγιση χαμηλού κινδύνου για την υαλοποίηση πυρηνικών αποβλήτων [34].

Έκτοτε αρκετοί ερευνητές στράφηκαν σε αυτή την κατεύθυνση με προοπτική εφαρμογών κυρίως ως πλακίδια στη βιομηχανία [18], όπως οι Barbieri et al. [36] οι οποίοι μελέτησαν εκτενώς τη χρήση πυριτικών υάλων αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και υαλοκεραμικών για την ακινητοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα, με επιθυμητές ιδιότητες, όπως χαμηλό σημείο τήξης, ομοιογένεια και ανθεκτικότητα. Οι Romero et al. [78], ανέπτυξαν ένα νέο υαλοκεραμικό ελεγχόμενης υαλοποίησης ανόργανων αποβλήτων πόλεων, με κύρια συστατικά τα CaO , SiO_2 και Al_2O_3 , καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ένα σχετικά σταθερό γυαλί με κατάλληλο ιξώδες θα μπορούσε να ληφθεί αναμειγνύοντας 65% κ.β. πρώτης ύλης με υαλοπίνακα 35% κ.β. Οι Pelino et al. [38], μελέτησαν την υαλοποίηση και χημική ανθεκτικότητα υάλων οι οποίες περιείχαν βιομηχανικά απόβλητα όπως σκόνες τόξων καμίνων, απόβλητα υδρομεταλλουργίας ψευδαργύρου, λάσπη αποστράγγισης και λάσπη γρανίτη. Οι συστάσεις προετοιμάστηκαν αναμειγνύοντας τα απόβλητα με υαλόθραυσμα και άμμο, προκειμένου να σχηματιστεί η περιοχή υαλοποίησης του συστήματος $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (CaO , MgO). Βαρέα μέταλλα όπως Cr, Pb, Zn, Cu και Cd ακινητοποιήθηκαν και δοκιμές έκπλυσης πιστοποίησαν τη χημική σταθερότητα. Οι Ferraris et al. [38] στην εργασία τους ερεύνησαν την παραγωγή υαλοκεραμικών από το κάτω στρώμα τέφρας δημοτικών αποτεφρωτών στερεών αποβλήτων.

Οι υάλοι βοριοπυριτικών αλκαλίων είναι επί του παρόντος το παγκόσμιο υλικό επιλογής για την ασφαλή ακινητοποίηση ραδιενεργών αποβλήτων υψηλού επιπέδου (HLW) τα οποία είναι εξαιρετικά ραδιενεργά και παράγουν θερμότητα. Οι πυριτικές υάλοι είναι επίσης η προφανής μήτρα για την υαλοποίηση τοξικής τέφρας, δεδομένου ότι αυτά τα απόβλητα είναι συνήθως πλούσια σε SiO_2 [19]. Ωστόσο, στις αρχές της δεκαετίας του 1990, η πραγματική ποικιλομορφία και η χημική πολυπλοκότητα των πυρηνικών αποβλήτων στις ΗΠΑ έγινε πιο εμφανής και καθώς το εύρος των πυρηνικών αποβλήτων που δοκιμάστηκαν σε βοριοπυριτικές υάλους διευρύνθηκε, τα πιθανά προβλήματα της ασυμβατότητας ορισμένων αποβλήτων με βοριοπυριτικά γυαλιά έγιναν περισσότερο εμφανή. Μια λογική λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η

διάθεση εναλλακτικών μητρών υποδοχέων που να ταιριάζουν καλύτερα στην υαλοποίηση τέτοιων προβληματικών αποβλήτων, δηλαδή «συναρμογή των υάλων με τα απόβλητα». Μάλιστα, η συγκεκριμένη οπτική χρηματοδότησε μια ομάδα επιστημόνων [34], προκειμένου να εξεταστούν περεταίρω άλλα συστήματα υάλων.

Συγκριτικά, οι φωσφορικές υάλτοι έχουν λίγες εφαρμογές, ωστόσο, έχουν λάβει σημαντική προσοχή τα τελευταία 40-50 χρόνια ως τα περισσότερο κατάλληλα υλικά υποδοχής για την ακινητοποίηση ορισμένων ειδικών ραδιενεργών αποβλήτων[79], [80], [20], [21], [22]. Πιο συγκεκριμένα, έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί αλουμινοφωσφορικές υάλτοι, οι οποίες μπορούν σε πολλές περιπτώσεις να παρέχουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις βοριοπυριτικές υάλους αλκαλίων. Αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης και υψηλότερη ικανότητα φόρτωσης αποβλήτων, παρόλο που οι φωσφορικές υάλτοι είναι γενικότερα πιο επιρρεπείς στη διάβρωση και έχουν σχετικά χαμηλή θερμική σταθερότητα. Οι έρευνες για τις φωσφορικές υάλους έχουν κυρίως εστιάσει στις φωσφορικές υάλους σιδήρου- μολύβδου κατά τη δεκαετία 1980 [5], [23], [24]. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη ανησυχίες για τις υάλους αυτές, όσον αφορά τη διαβρωτική τους τάση κατά την τήξη, τη θερμική σταθερότητα και τη χημική τους ανθεκτικότητα [23].

Οι φωσφορικές υάλτοι σιδήρου έχουν μελετηθεί για την πιθανή ακινητοποίηση αποβλήτων από τη δεκαετία του 1990 [24]. Ένα σημαντικό μέρος αυτής της έρευνας ασχολήθηκε με τους σχηματισμούς στο τριαδικό σύστημα $P_2O_5-Fe_2O_3-FeO$ και πιο συγκεκριμένα στη σύσταση $0.6P_2O_5-0.4Fe_2O_3$ (mol) και τα παράγωγά της. Εξαιτίας της συχνά περίπλοκης χημικής φύσης των υάλων που ακινητοποιούν απόβλητα, θα ήταν χρήσιμο να απλοποιηθούν οι συστάσεις τους και τα αποτελέσματά τους στις ιδιότητες και τη δομή τους. Αυτού του είδους τα αποτελέσματα μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες γύρω από μια συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία η οποία θα περιλαμβάνει πραγματικά ραδιενεργά απόβλητα ή προσομοιώσεις οι οποίες θα βασίζονται σε αυτά. Παρά το φαινόμενο βάθος πληροφοριών, υπάρχουν λίγα δεδομένα τα οποία επιτρέπουν απευθείας συγκρίσεις ανάμεσα στα αποτελέσματα διαφορετικών τύπων και διαφορετικών περιεχομένων συστάσεων κατιόντων τροποποιητών σε σχέση με τις ιδιότητες των τελικών υλικών που προκύπτουν. Τεκμηριωμένες πληροφορίες, δηλαδή πληροφορίες για το σχηματισμό, τη δομή και τις ιδιότητες των υαλωδών αυτών συστημάτων δεν είναι καθόλου διαφωτιστικές.

Επομένως, με βάση το παραπάνω πλαίσιο, για την περαιτέρω χρήση των φωσφορικών υάλων σιδήρου στην υαλοποίηση αποβλήτων, αλλά και σε άλλου είδους εφαρμογές, θα πρέπει αρχικά να εξεταστεί εις βάθος η δομή τους, προκειμένου να υπάρξει κατανόηση των ατομικών διατάξεων και της φύσης των δεσμών των υάλων. Στην κατεύθυνση, σχέσης δομής- ιδιοτήτων, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η εξάρτηση της δομής συνδέεται σθεναρά τόσο με τη σύσταση, την ταχύτητα και το χρόνο τήξης, όσο και με το ρυθμό ψύξης. Παράλληλα, θα πρέπει να προσδιοριστεί η επίδραση των καταστάσεων σθένους των ιόντων σιδήρου και εξάρτησης αυτών από τη σύσταση και την ατμόσφαιρα τήξης. Θα πρέπει εν ολίγοις να κατανοηθεί ο διαφορετικός ρόλος των ιόντων δισθενούς (II) και τρισθενούς σιδήρου (III) καθορίζοντας τις κρίσιμες ιδιότητες της υάλου.

Τέλος, ο συνδυασμός της υαλοποίησης ως τελικό στάδιο και προσροφητικών μέσων ως αρχικό, θα παρέχει σημαντικές πληροφορίες ως μία εναλλακτική λύση στο πρόβλημα καθαρισμού υδάτινων διαλυμάτων αφενός και στην ακινητοποίηση των ρύπων αφετέρου.

1.2. Σκοπός της εργασίας

Παρόλο που οι φωσφορικές υάλτοι σιδήρου έχουν ερευνηθεί εκτενώς, ο ρόλος των ιόντων σιδήρου στη δομή τους και στη βελτίωση της χημικής τους ανθεκτικότητας δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Τεκμηριωμένες πληροφορίες, οι οποίες συνδέουν την ατομική διάταξη, όπως επίσης και τη σχέση δομής- ιδιοτήτων των υαλωδών αυτών συστημάτων δεν είναι καθόλου περιεκτικές. Παράλληλα, η δομή των φωσφορικών υάλων σιδήρου είναι περίπλοκη εξαιτίας της επίδρασης των καταστάσεων σθένους, δηλαδή η παρουσία δισθενούς Fe(II) τρισθενούς Fe(III) σιδήρου στην ύαλο, η οποία αναμένεται να παίζει διαφορετικούς δομικούς ρόλους. Γενικά, η δομή μιας φωσφορικής υάλου σιδήρου φαίνεται να εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως:

- Σύσταση
- Θερμοκρασία/ ατμόσφαιρα/ χρόνος τήξης πρώτων υλών
- Τρόπος/ Ρυθμός ψύξης τήγματος

Σε αυτό το πλαίσιο, σκοπός της εν λόγω διατριβής είναι η εις βάθος διερεύνηση του δυαδικού συστήματος φωσφορικών υάλων σιδήρου, με πρώτο μέλημα την κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων τους. Για το λόγο αυτό, το βασικό σύστημα που πραγματεύεται η εν λόγω διδακτορική διατριβή αρχικά είναι το φωσφορικό σύστημα υάλων σιδήρου με σύσταση $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $(0.18 \leq x \leq 0.5)$, όπου x το μοριακό κλάσμα. Στις δυαδικές αυτές υάλους το ποσοστό του σιδήρου αυξανόταν σταδιακά και μέσω στοιχειακής ανάλυσης XRF και Φασματοσκοπία Mössbauer προσδιορίστηκαν οι ακριβείς συστάσεις. Παράλληλα, για τη μελέτη της δομής του ομοιοπολικού πλέγματος των υάλων, έγινε χρήση δονητικής φασματοσκοπίας ενώ για τη μελέτη των ιοντικών αλληλεπιδράσεων των τροποποιητικών κατιόντων και του ανιοντικού περιβάλλοντος χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία άπω υπερύθρου (far-IR). Προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υάλων, όπως η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η χημική ανθεκτικότητα. Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές (ab-initio methods), στις οποίες προσομοιώθηκαν οι δομές των υάλων που προέκυψαν από τη διερεύνηση των φασματικών και δομικών τους χαρακτηριστικών και τα ευρήματα συνδυάστηκαν με τα πειραματικά δεδομένα.

Στη συνέχεια και σε άμεση συσχέτιση με τις βιβλιογραφικές αναφορές επιχειρήθηκε η περεταίρω διερεύνηση της χημικά πιο ανθεκτικής σύστασης του συστήματος, δηλαδή της σύστασης $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$. Αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές επισημαίνουν ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού ψύξης και της υαλώδους δομής και ότι οι φυσικές ιδιότητες έχουν ισχυρή εξάρτηση από την υποθετική θερμοκρασία T_f και τον ρυθμό ψύξης, καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενός συγκεκριμένου υλικού εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία του. Με αφετηρία τη θέση αυτή, εξετάστηκε η επίδραση του ρυθμού ψύξης μέσω δονητικής φασματοσκοπίας για τη μελέτη της δομής του ομοιοπολικού πλέγματος των υάλων και επιπλέον μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer προσδιορίστηκε με ακρίβεια η σύσταση των παρασκευασθέντων υάλων. Ομοίως, προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υάλων, όπως η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η χημική ανθεκτικότητα. Επιπλέον, έγινε χρήση μοριακής δυναμικής (MD) για την προσομοίωση των δομών των υάλων και τα ευρήματα συνδυάστηκαν με τα πειραματικά δεδομένα και τα φασματικά χαρακτηριστικά.

Επόμενο στόχο αποτέλεσε η εξέταση της επίδρασης του χρόνου και της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η τήξη στην οξειδοαναγωγική ισορροπία των υάλων. Και σε αυτή την περίπτωση, προσδιορίστηκε με ακρίβεια η ακριβής σύσταση με στοιχειακή ανάλυση XRF και φασματοσκοπία Mössbauer, ενώ χρησιμοποιήθηκε η δονητική φασματοσκοπία και η φασματοσκοπία άπω υπερύθρου (far-IR) και μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του συστήματος. Και σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκε σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοιώσεις υάλων μέσω μοριακής δυναμικής (MD).

Κατόπιν, επιχειρήθηκε η σύνθεση υδροξυαπατίτη και μαγνητικών υλικών σε νανοδιαστάσεις, ένα θέμα δηλαδή που απασχολεί ιδιαίτερα την ερευνητική κοινότητα, και πολύ περισσότερο τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Τα νανοσωματίδια μεταλλικού σιδήρου, μαγκεμίτη και μαγνητίτη, όπως επίσης και ο υδροξυαπατίτης, που παρασκευάζονται στην παρούσα διατριβή, δοκιμάζονται ως προς την ικανότητά τους στον καθαρισμό μολυσμένου, με εξασθενές χρώμιο, νερού. Σκοπός της σύνθεσής τους αυτής ήταν η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, που είναι περισσότερο φιλικό για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Εν συνεχεία επιχειρήθηκε αδρανοποίηση αυτών των νανοϋλικών, με τεχνολογία υαλοποίησης, με σκοπό την ανάκαμψη ή επαναχρησιμοποίηση του υαλοποιημένου υλικού, επειδή οι τοξικές ουσίες είναι αδρανείς λόγω της καταστροφής του οργανικού τμήματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Οι θετικές πτυχές αυτής της τεχνολογίας, είναι η ευελιξία της διαδικασίας, η μείωση όγκου και το μικρό κόστος διαδικασίας που μπορεί να είναι χαμηλότερο από τη διάθεσή τους. Εκτός αυτού, η υαλοποίηση είναι επίσης ελκυστική από οικολογική άποψη, εξαλείφοντας τους χώρους υγειονομικής ταφής και παράγοντας γυαλί που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, δίνοντας αθροιστική αξία στα απόβλητα. Η επιτυχής σύνθεση των νανοσωματιδίων αποδείχθηκε με δονητική φασματοσκοπία και περίθλαση ακτινών-X, η επιτυχής προσρόφηση χρωμίου εξετάστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και φασματοσκοπία υπεριώδους, ενώ μετά το πέρας της διαδικασίας υαλοποίησης οι παραγόμενες ύαλοι εξετάστηκαν ως προς την υαλώδη δομή τους με περίθλαση ακτινών-X και ανάλυση EDS, ενώ η καθαυτή δομή τους με δονητική φασματοσκοπία. Παράλληλα, μελετήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες των υαλωδών συστημάτων όπως η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η χημική ανθεκτικότητα και πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές

έκπλυσης. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό τον υδροξυαπατίτη για καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων από τρισθενές χρώμιο.

Τέλος, με γνώμονα πάντα ότι τα κεραμικά υλικά και οι ύαλοι χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, (λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους) οι οποίες περιλαμβάνουν τη χημική βιομηχανία, τη μηχανική, την ηλεκτρονική, την αερομηχανική και τη βιοϊατρική μηχανική, επιχειρήθηκε μια πιθανή εφαρμογή των φωσφορικών υάλων σιδήρου, μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης. Η τρισδιάστατη εκτύπωση αποτελεί μια αρκετά σύγχρονη και μοναδική κατασκευαστική φιλοσοφία, η οποία επιτρέπει την ευέλικτη προετοιμασία πολύπλοκων κατασκευών, οι οποίες είναι δύσκολο να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής όπως χύτευση και μηχανική κατεργασία. Έτσι, παρασκευάστηκαν υλικά με βάση τη φωσφορική ύαλο σιδήρου σύστασης $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$, (mol) και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC), η οποία λειτούργησε ως παράγων διασποράς, συνδετικό υλικό και παράγοντας ζελατινοποίησης, με την τεχνική Robocasting.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν πειραματικά και μελετήθηκαν θεωρητικά, φωσφορικές ύαλοι σιδήρου υψηλής χημικής σταθερότητας με σκοπό την κατανόηση της συμπεριφοράς των φυσικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων τους, την αξιολόγηση αλλά και ανάπτυξη νέων θεωρητικών μοντέλων για την προσομοίωση της δομής και των φασματικών χαρακτηριστικών των υάλων. Παράλληλα, συντέθηκαν νανοσωματίδια σιδήρου και σκόνη υδροξυαπατίτη και μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν χρώμιο με τελικό στόχο την υαλοποίηση αυτών, συνδυάζοντας φασματοσκοπικά δεδομένα, θεωρητικές προβλέψεις και τιμές ιδιοτήτων, προσδιορισμό και αξιολόγηση φυσικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων και την συσχέτισή τους με τη δομή των υάλων, την κατανόηση του μηχανισμού που οδηγεί στην χημική ανθεκτικότητα και την κατανόηση του μηχανισμού τρισδιάστατης εκτύπωσης, που είναι πιθανό να χρησιμοποιηθεί ως μια εφαρμογή όλων των παραπάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΕΝΝΟΙΩΝ

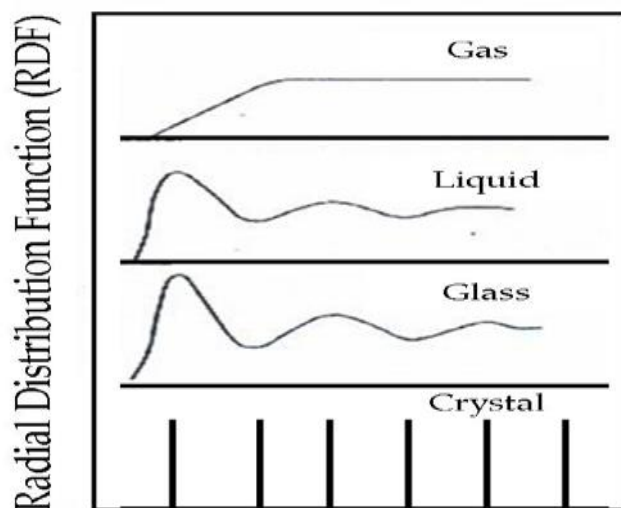
2.1. Η ύαλος

Η ύαλος αποτελεί έναν όρο διττής σημασίας. Όσον αφορά στην καθημερινή γλώσσα, πρόκειται για ένα διαφανές και εύθραυστο στερεό, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε όλες τις πτυχές της. Όσον αφορά στην επιστημονική προσέγγιση του όρου, αποτελεί ένα ανόργανο προϊόν τήξης το οποίο ψύχθηκε απότομα, χωρίς να προλάβει να κρυσταλλώσει. Ωστόσο, η άποψη αυτή είναι παρωχημένη, καθώς αρχικά η χρήση του όρου «ανόργανο», αποκλείει πολλές από τις οργανικές υάλους, ενώ ταυτόχρονα επικεντρώνεται σε μια μόνο μέθοδο παρασκευής [81]. Παραδείγματος χάριν οι υαλώδεις επιστρώσεις (glass coatings) παρασκευάζονται με μεθόδους εναπόθεσης από την υγρή ή αέρια φάση που μερικές φορές συνοδεύονται από χημικές αντιδράσεις. Ένας πιο αποδεκτός ορισμός θα μπορούσε να είναι ότι οι ύαλοι αποτελούν μη-κρυσταλλικά ελαστικά στερεά (non-crystalline solids) που παράγονται με ψύξη υπερψυγμένων υγρών. Σημαντική προέκταση του εν λόγω ορισμού είναι η ιδιότητα του ιξώδους κατά τη διάρκεια της τήξης, το οποίο αυξάνει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται προκαλώντας σταδιακή πήξη του υγρού μέχρι την εν τέλει στερεοποίησή του [82].

2.1.1. Δομή και Σύσταση Υάλων

Οι ύαλοι χαρακτηρίζονται από απουσία τάξης ευρείας έκτασης (long range order), η οποία και τις διαφοροποιεί από τα κρυσταλλικά υλικά. Η έλλειψη περιοδικότητας ή τάξης μακράς εμβέλειας, που χαρακτηρίζει τις υάλους, δεν δηλώνει και την έλλειψη τάξης μικρής εμβέλειας στην κλίμακα των μερικών angstroms (Å), η οποία μπορεί να περιγραφεί από ένα άτομο ή μια κεντρική βασική δομή και συχνά αναπαρίσταται από την συνάρτηση ακτινικής κατανομής. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (radial distribution function, $P(R)$), για την ύαλο ή για ένα υγρό, ορίζεται ως η πυκνότητα του ατόμου σε ένα σφαιρικό κελί ακτίνας R από το κέντρο της δομής όπου βρίσκεται το άτομο. Στην εικόνα 2.1 απεικονίζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής ενός υλικού στην υαλώδη κατάσταση, ενός αερίου, ενός υγρού και ενός κρυσταλλικού στερεού. Όπως παρατηρείται, διακυμάνσεις στην ακτινική πυκνότητα του ατόμου παρατηρούνται για ενδοατομικές αποστάσεις της τάξης μερικών

angstroms. Για μεγαλύτερες αποστάσεις παρατηρείται ότι η ακτινική κατανομή-πυκνότητα του ατόμου πλησιάζει την μέση πυκνότητα του ατόμου ρ_0 γεγονός που αντικατοπτρίζει την απουσία περιοδικής δομής σε μεγάλη κλίμακα. Για αυτόν τον λόγο στην ύαλο, ακριβής περιγραφή της δομής μπορεί να δοθεί στην κλίμακα όπου παρατηρείται τάξη μικρής εμβέλειας και στην οποία παρουσιάζονται διακυμάνσεις της συνάρτησης ακτινικής κατανομής, δηλαδή στην κλίμακα των Angstroms [83].



Εικόνα 2.1. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής ενός υλικού στην υαλώδη κατάσταση, ενός αερίου, ενός υγρού και ενός κρυσταλλικού στερεού.

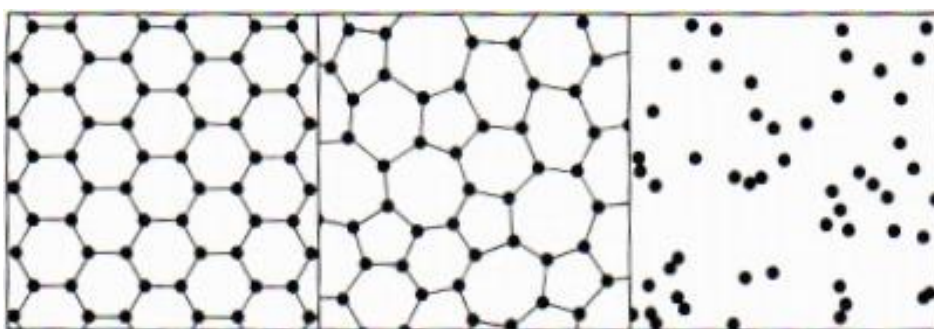
Παρά την ομοιότητα στην συνάρτηση ακτινικής κατανομής των υάλων με αυτή των υγρών (Εικόνα 2.1) και παρά το γεγονός ότι οι ύαλοι παρασκευάζονται μέσω στερεοποίησης του τήγματος, η δομή των υάλων μπορεί σαφώς να διαχωριστεί από τη δομή των υγρών. Ο πιο κοινός τρόπος καθορισμού της δομής των υάλων είναι χρησιμοποιώντας την έννοια της τάξης. Ωστόσο, η παρουσία τάξης στα γυαλιά δεν μπορεί να καθοριστεί με ακρίβεια. Συνεπώς, η δομή των υάλων συχνά περιγράφεται χαρακτηρίζοντας τη μονάδα που είναι υπεύθυνη για την δόμηση. Η δόμηση ταξινομείται σε τρεις κατηγορίες, την μικρή (short), την ενδιάμεση (intermediate, median or medium) και την μακρά τάξης δόμηση (long-range order). Συχνά χρησιμοποιούνται τέσσερις κατηγορίες, (I) η δομική μονάδα, (II) η διασύνδεση γειτονικών δομικών μονάδων, (III) η τοπολογία του δικτύου (medium range order) και (IV) μακράς εμβέλειας διακυμάνσεις πυκνότητας (long-range order). Οι δύο

πρώτες κατηγορίες (I, II) αποτελούν υποδιαιρέσεις της μικρής εμβέλειας δόμησης. Τα χαρακτηριστικά των τάξεων δόμησης είναι τα ακόλουθα [84], [85]:

- Η *δόμηση μικρής εμβέλειας* (short range order) αφορά την περιοχή της πρώτης σφαίρας ένταξης και τους κοντινότερους γείτονες. Αναπαρίσταται από μια βασική δομική μονάδα η οποία συνήθως έχει ακτινική απόσταση μέχρι 2 Å. Τα γυαλιά «μόνο-συστατικών» (single-component) και «πολύ-συστατικών» (multicomponent) χαρακτηρίζονται από κάποιο βαθμό δόμησης μικρής εμβέλειας. Συγκεκριμένα για τις πυριτικές υάλους έχει καθοριστεί ότι η βασική δομική μονάδα τους είναι τα πυριτικά τετράεδρα SiO_4 , ενώ για τις φωσφορικές υάλους τα φωσφορικά τετράεδρα PO_4 . Επίσης, η δόμηση μικρής εμβέλειας περιλαμβάνει και τις διασυνδέσεις μεταξύ γειτονικών δομικών μονάδων όπως είναι η οργάνωση τετραεδρικών πυριτικών δομών (για τις υάλους πυριτίου) γύρω από μια κεντρική πυριτική μονάδα. Από την διασύνδεση μεταξύ γειτονικών τετραέδρων ξεκινάει η αταξία στην δομή των υάλων. Για αυτόν τον λόγο χρησιμεύει ο διαχωρισμός της δόμησης μικρής εμβέλειας σε δύο υποκατηγορίες στις οποίες η πρώτη καθορίζεται από το τετράεδρο και η δεύτερη από την σύνδεση μεταξύ γειτονικών τετραέδρων.
- Η *δόμηση ενδιάμεσης εμβέλειας* (intermediate or median range order) εκτείνεται πέρα από τα γειτονικά τετράεδρα σε ακτινική απόσταση περίπου 10-20 Å. Δομικά χαρακτηριστικά που αναγνωρίζονται σε αυτήν την περιοχή, όπως δακτύλιοι και αλυσίδες, εμπεριέχουν τον τρόπο με τον οποίο τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους. Η πλειονότητα των ερευνών που γίνεται σήμερα σχετικά με την υαλώδη δομή κατευθύνεται στην διερεύνηση σε αυτήν την περιοχή δόμησης. Παράδειγμα αποτελούν τα ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών που περιέχονται σε πυριτικά γυαλιά «πολύ-συστατικών» (multicomponent silica glasses).
- Η *δόμηση μακράς εμβέλειας* (long range order) περιλαμβάνει την περιοδική και συμμετρική διευθέτηση μεγάλων ομάδων δομικών μονάδων. Χαρακτηριστικά δόμησης μακράς εμβέλειας παρατηρούνται σε κλίμακες μεγαλύτερες από 10-20 Å και συνήθως υπονοούν μια καθορισμένη

κρυσταλλική δομή. Κατά συνέπεια, οι υάλοι δεν παρουσιάζουν δόμηση μακράς εμβέλειας [86], [87].

Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα για την περιγραφή της δομής των υάλων. Μερικά από αυτά είναι το μοντέλο κρυσταλλιτών, το οποίο σήμερα έχει εγκαταλειφθεί, το μοντέλο τυχαίου δικτύου, αλλά και μοντέλα πυριτικών γυαλιών που είτε θεωρούν ότι το υαλώδες δίκτυο αποτελείται από πενταγωνικούς δακτυλίους πυριτικών τετραέδρων είτε από πυριτικά μικκύλια. Το πλέον διαδεδομένο είναι το μοντέλο τυχαίου δικτύου (random-network model) όπου τα γυαλιά θεωρείται ότι αποτελούνται από τρισδιάστατα δίκτυα ή περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από έλλειψη συμμετρίας και περιοδικότητας και στις οποίες δεν υπάρχει επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. Στην περίπτωση υάλων που περιέχουν οξειδία (oxide glasses) αυτό το δίκτυο αποτελείται από πολύεδρα οξυγόνου. Στην εικόνα 2.2 παρουσιάζεται ένα δίκτυο στην κρυσταλλική μορφή του και το μοντέλο τυχαίου δικτύου, καθώς και η ατομική διάταξη σε ένα αέριο[88].

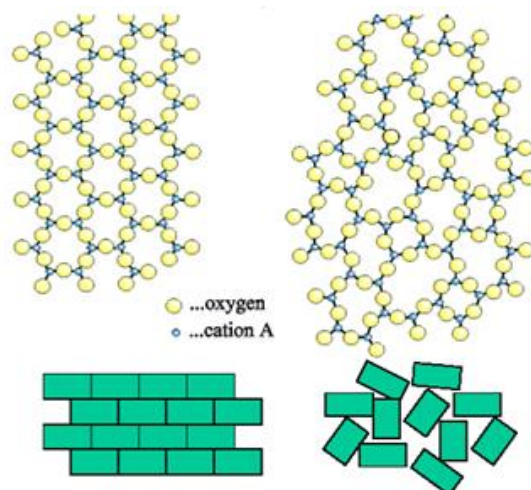


Εικόνα 2.2.: Σχηματική απεικόνιση της δομής α) ενός υποθετικού κρυστάλλου, β) μιας υάλου και γ) ενός αερίου

Η ιδιαιτερότητα της δομής των υάλων έχει ως αποτέλεσμα ορισμένες από τις ιδιότητες τις οποίες κατέχουν να είναι ενδιάμεσες αυτών των κρυσταλλικών στερεών και των υγρών. Ειδικότερα τα γυαλιά είναι ισότροπα όπως τα υγρά, ωστόσο δεν παρουσιάζουν ρευστότητα υπό συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, κατέχουν μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με τα κρυσταλλικά στερεά, αλλά στερούνται καθορισμένου σημείου τήξης [82].

Το δικτύωμα της υάλου μπορεί να συγκριθεί με ένα τεράστιο μόριο ή ένα σύστημα με μια γιγαντιαία μοναδιαία κυψελίδα. Η παραμόρφωση του δικτυώματος

εισάγει μια διαταραχή στις δυνάμεις των δεσμών, οι οποίοι με θέρμανση προοδευτικά διαρρηγνύονται. Το τελευταίο εξηγεί το φαινόμενο της σταδιακής ελάττωσης του ιξώδους των υάλων με τη θέρμανση. Η παραμόρφωση του δικτυώματος εξηγεί, επίσης, το γεγονός του υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου των υάλων σε σχέση με τα κρυσταλλικά στερεά. Η ύαλος έχει ιξώδες ίσο ή μεγαλύτερο από περίπου 10^{15} poise και είναι αρκετά σκληρή ως υλικό καθώς πρακτικά δεν μεταβάλλει το σχήμα της εάν εφαρμοσθούν σε αυτή μηχανικές καταπονήσεις μικρού μεγέθους.



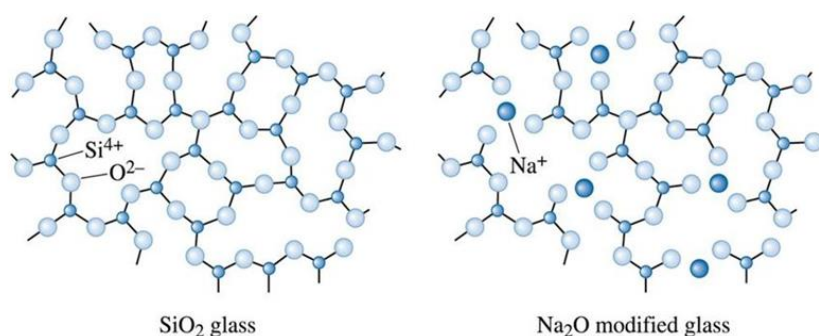
Εικόνα 2.3.: Δισδιάστατη σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής (αριστερά) και της υάλου (δεξιά).

2.1.2 Πρότυπα Δομής Υάλων

Γενικά κάθε ουσία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό μιας υάλου, ψύχοντάς την από την υγρή φάση τόσο γρήγορα ώστε να αποφευχθεί κρυστάλλωση. Η τελική θερμοκρασία πρέπει να είναι τόσο χαμηλή ώστε τα μόρια να κινούνται αρκετά αργά προκειμένου να μην διευθετηθούν στην θερμοδυναμικά σταθερή κρυσταλλική μορφή τους. Εναλλακτικά είναι δυνατή η «δόμηση» του υλικού πάνω σε υπόστρωμα είτε με εναπόθεση, είτε με χημική αντίδραση από τον αέρα. Στην περίπτωση αυτή, το υπόστρωμα θα πρέπει να είναι αρκετά ψυχρό, ώστε να μη μπορεί να συντελεστεί η επαναδιευθέτηση των ατόμων [87], [89].

Σε θεωρητικό επίπεδο, πολλές κατηγορίες ουσιών είναι δυνατόν να σχηματίσουν ύαλο, ωστόσο πρακτικά έχει επιτευχθεί με ένα σχετικά περιορισμένο

αριθμό ουσιών, με την πλέον σημαντική κατηγορία να αποτελούν τα υαλώδη μίγματα οξειδίων. Τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, που περιέχονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες στη σύσταση μιας υάλου είναι το πυρίτιο (Si), το βόριο (B) και ο φώσφορος (P). Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως στοιχεία σχηματισμού υάλου (glass forming elements). Έτσι, τα οξείδια των στοιχείων αυτών που είναι απαραίτητα για το σχηματισμό της υαλώδους δομής ονομάζονται υαλοσχηματιστές (glass formers). Οξείδια τα οποία από μόνα τους δεν σχηματίζουν υάλο αλλά το επιτυγχάνουν όταν τήκονται ταυτόχρονα με κατάλληλη ποσότητα ενός δεύτερου οξειδίου ονομάζονται ενδιάμεσα (intermediates), ενώ τα οξείδια που δεν έχουν την ικανότητα να σχηματίσουν υάλο ονομάζονται υαλοτροποποιητές (glass modifiers), παραταύτα τροποποιούν τις ιδιότητες της υάλου ανάλογα τη σύσταση με την οποία συμμετέχουν (Εικ. 2.4) [90].



Εικόνα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση της δομής μιας τυπικής πυριτικής υάλου αριστερά και της ίδιας υάλου όταν στο υαλώδες δικτύωμά της εισαχθεί υαλοτροποποιητής (στη συγκεκριμένη περίπτωση το Na₂O)

Αν και δεν υπάρχει ακριβές όριο κατάταξης στις παραπάνω κατηγορίες, στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται μια ταξινόμηση των οξειδίων, παρέχοντας ένα συμβατικό τρόπο καθορισμού της σχετικής τάσης των διαφόρων οξειδίων για σχηματισμό υάλου. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση την πιο κλασική θεωρία δομής των υάλων, όπως διατυπώθηκε το 1932 από τον Zachariasen [90], εκτενής αναφορά στο όνομα του οποίου θα πραγματοποιηθεί στη συνέχεια.

Πίνακας 2.1. Ταξινόμηση οξειδίων ανάλογα με την ικανότητά τους για την παρασκευή υάλων.[18^A]

ΥΑΛΟΣΧΗΜΑΤΙΣΤΕΣ (GLASS FORMERS)	ΕΝΔΙΑΜΕΣΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (INTERMEDIATES)	ΥΑΛΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΕΣ (GLASS MODIFIERS)
B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
SiO ₂	V ₂ O ₅	Li ₂ O
GeO ₂	TeO ₂	BaO
P ₂ O ₅	MoO ₂	CaO
Sb ₂ O ₃	SeO ₂	SrO
As ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Na ₂ O
	WO ₃	K ₂ O

Πιο συγκεκριμένα και σε ένα θεωρητικό πλαίσιο, εάν ένα υγρό (τήγμα) ψυχθεί αρκετά γρήγορα μπορεί να μετατραπεί και να διατηρηθεί στην υαλώδη κατάσταση. Το ιξώδες των υγρών είναι αρκετά χαμηλότερο από 10¹⁵ poise, τιμή που χαρακτηρίζει το ιξώδες ενός συμπαγούς γυαλιού, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Το υψηλότερο ιξώδες παρουσιάζει η πυριτία 10⁷ poise στο σημείο τήξης του κριστοβαλλίτη. Συνεπώς, εάν μια ύαλος σχηματίζεται από κάποιο υγρό, θα πρέπει το υγρό να ψυχθεί κάτω από το σημείο τήξης αρκετά γρήγορα, ώστε να αποφευχθεί κρυστάλλωση. Εν ολίγοις, ο βαθμός κρυστάλλωσης ενός υλικού μπορεί να ελέγξει εάν το υλικό μπορεί να σχηματίσει γυαλί [87]. Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η πυριτία, η οποία καθώς ψύχεται κάτω από το σημείο τήξης του κριστοβαλλίτη, ο βαθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται σε μια μέγιστη τιμή και μετά μειώνεται. Σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από τους 900°C, ο βαθμός κρυστάλλωσης είναι τόσο αργός ώστε και για μεγάλους χρόνους παραμονής δεν παρατηρείται σημαντικό ποσοστό κρυστάλλωσης του υλικού. Συνεπώς, εάν η πυριτία υποστεί ταχεία ψύξη από το σημείο τήξης μέχρι κάτω των 900°C, δεν θα σχηματιστεί σημαντικό ποσοστό κρυσταλλικής φάσης, δηλαδή κριστοβαλλίτη, αλλά θα σχηματιστεί ένα σταθερό συμπαγές πυριτικό γυαλί [89].

Καθίσταται σαφές ότι ο σχηματισμός των υάλων αποτελεί κινητικό φαινόμενο, αφού ένα υγρό για να χρησιμοποιηθεί στον σχηματισμό της υάλου θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από χαμηλό ποσοστό κρυστάλλωσης σε σύγκριση με την διαδικασία ψύξης του. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί διάφορες εμπειρικές ατομικές υποθέσεις οι οποίες αναλύουν τον σχηματισμό υάλων σε διάφορα συστήματα υγρών:

- **Κριτήριο Goldschmidt:** για ένα οξειδίο που ανήκει στην ομάδα A_mO_n , υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στο σχετικό μέγεθος των ατόμων οξυγόνου και αυτών του στοιχείου A με την ικανότητα σχηματισμού γυαλιών. Για να μπορέσει να σχηματιστεί γυαλί θα πρέπει το κλάσμα ιονικής ακτίνας R_a/R_o να βρίσκεται στο εύρος 0.2 έως 0.4.



Εικόνα 2.5. Victor M. Goldschmidt (1888- 1947)(αριστερά), William Houlder Zachariasen (1906-1979)(μέση) και Bertram Eugene Warren (1902- 1991)(δεξιά)

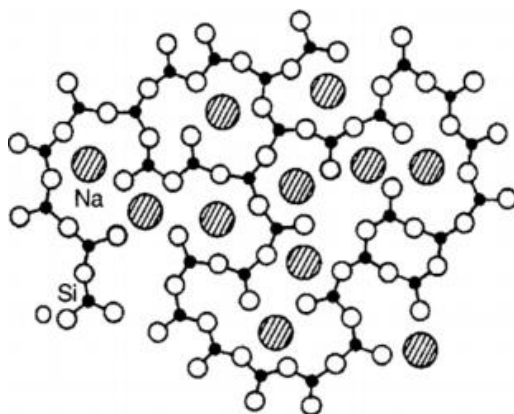
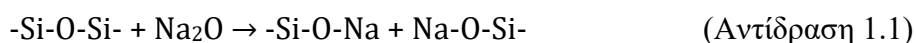
- **Υπόθεση Zachariasen:** ο Zachariasen έθεσε τον κανόνα για τον σχηματισμό υάλου. Σύμφωνα με αυτόν, τα οξείδια έχουν τη σχετική ικανότητα να σχηματίσουν ύαλο και κατέληξε ότι, η συνθήκη για την παρασκευή υάλου έγκειται στο ότι μια ουσία μπορεί να σχηματίσει εκτεταμένα τρισδιάστατα πλέγματα, χωρίς περιοδικότητα, που να περιέχουν ενέργεια ανάλογη αυτής ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι προϋποθέσεις για το σχηματισμό ενός τέτοιου ακανόνιστου πλέγματος, που οδηγεί στη δημιουργία υάλου, είναι οι ακόλουθες :

1. το οξείδιο να σχηματίζει πολύεδρες μονάδες,
2. τα πολύεδρα αυτά να μοιράζονται το πολύ μια γωνία,

3. τα ανιόντα (π.χ. O^{2-} , S^{2-} , F^{-}), να μη συνδέουν περισσότερα των δύο κεντρικών ατόμων, έτσι ώστε να σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ των δύο πολυέδρων,
4. οι γωνίες των πολυέδρων να μην ξεπερνούν τις έξι, και
5. τουλάχιστον 3 γωνίες, να συνδέονται με γειτονικά πολυέδρα.

Σχεδόν κάθε σύσταση υάλου μπορεί να περιγραφεί με όρους σχετικούς με δομικά, ενδιάμεσα και τροποποιητικά οξείδια, τα οποία ταξινομούνται σε αυτές τις κατηγορίες, ανάλογα με το βαθμό που ικανοποιούν τις προϋποθέσεις σχηματισμού υάλου της θεωρίας του Zachariasen. Η θεωρία αυτή επιβεβαιώθηκε από τον Warren [91], μετά από μετρήσεις με περίθλαση ακτίνων-Χ. Αναλυτικότερα, επιβεβαιώθηκε ότι, για το σχηματισμό υάλου από οξείδια της μορφής R_xO_y :

1. ένα άτομο οξυγόνου δεν ενώνεται με περισσότερα από δύο άτομα R,
2. ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου που περιβάλλουν ένα άτομο R πρέπει να είναι μικρός, περίπου 3 ή 4,
3. τα πολυέδρα του οξυγόνου διαχωρίζονται μεταξύ τους με γωνίες, παρά με ακμές ή επίπεδα,
4. τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολυέδρο οξυγόνου πρέπει να διαχωρίζονται, και
5. η αρχή για το σχηματισμό του δικτύου γίνεται με αντιδράσεις μεταξύ των ομάδων Si-O-Si και του Na_2O , σύμφωνα με την αντίδραση:

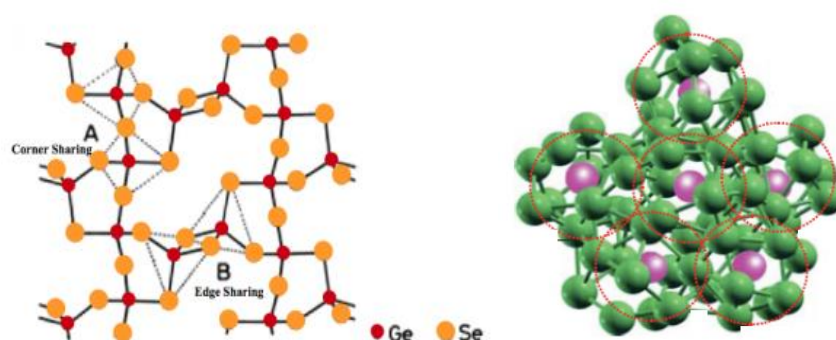


Εικόνα 2.6. Η θεωρία Zachariasen- Warren για το υαλώδες δίκτυωμα

- **Υπόθεση Smekal:** Βάσει του Smekal καθαρά ομοιοπολικοί δεσμοί έχουν καθορισμένα μήκη και ακτίνες δεσμών τα οποία δεν είναι σύμφωνα με τις αντίστοιχες τιμές για τις υάλους. Οι καθαρά ιονικοί και μεταλλικοί δεσμοί δεν παρουσιάζουν καμία κατευθυντικότητα για αυτό η παρουσία χημικών δεσμών σε ένα υλικό είναι απαραίτητη για να χρησιμοποιηθεί στο σχηματισμό γυαλιών. Κατά τον Smekal τα στοιχεία αυτά χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:
 - **Ανόργανα Συστατικά:** SiO_2 , B_2O_3 , όπου ο A-O δεσμός, $\text{A}=(\text{Si}, \text{B})$ είναι μερικώς ομοιοπολικός και μερικώς ιοντικός.
 - **Στοιχεία (Elements):** S, Se, έχουν δομές ομοιοπολικών δεσμών μέσα στις αλυσίδες και Van der Waals δυνάμεις για την σύνδεση των αλυσίδων.
 - **Οργανικά συστατικά:** περιέχουν μεγάλα μόρια στα οποία κάθε μόριο δομείται από ομοιοπολικούς δεσμούς και τα μόρια συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.
- **Κριτήριο του Sun για την αντοχή των δεσμών (bond- strength):** Κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης των υλικών, λαμβάνει χώρα η διαδικασία αναδόμησης των ατόμων, η οποία είναι πιθανόν να εμπεριέχει και διαδικασίες διάσπασης και αναδιάταξης των δεσμών. Για αυτόν τον λόγο είναι δυνατή η συσχέτιση ανάμεσα στην αντοχή των δεσμών και την ικανότητα σχηματισμού υάλου από τα υλικά. Συγκεκριμένα, όσο ισχυρότεροι είναι οι δεσμοί, τόσο πιο αργή είναι η διαδικασία αναδόμησης των ατόμων και κατά συνέπεια, τόσο ευκολότερος είναι ο σχηματισμός γυαλιών [81], [87].

Εκτός από τα γυαλιά οξειδίων μια άλλη κατηγορία υάλων είναι τα χαλκογεννή (chalcogenide glasses) τα οποία έχουν ως βάση τους το θείο, σελήνιο ή τελλούριο. Τα χαλκογεννή στοιχεία παραδοσιακά σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τον χαλκό και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους (ημιαγωγοί). Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι δομικά είναι δυνατόν τα τετράεδρα στις εν λόγω υάλους να μοιράζονται γωνίες και άκρες, σε αντίθεση με τις υάλους οξειδίων. Μια άλλη κατηγορία είναι οι ιοντικές υάλους που περιλαμβάνουν νιτρικά, θειικά και ανθρακικά στοιχεία. Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν υάλους μόνο

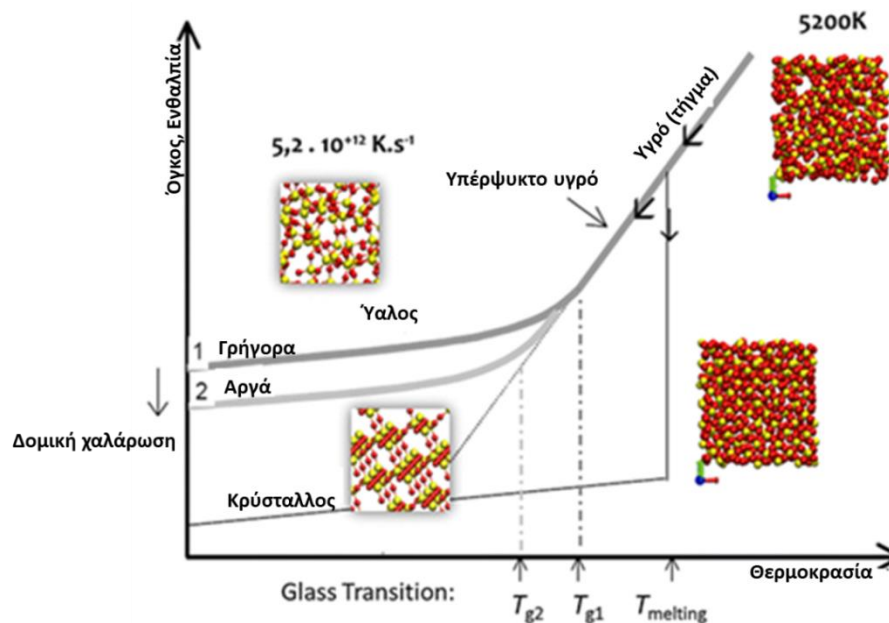
ως διφασικά ή πολύ-συστατικά μίγματα[87], [89]. Τέλος, μια ακόμη μεγάλη κατηγορία αποτελούν οι μεταλλικές υάλoi, των οποίων η διάταξη είναι πυκνή με τη μορφή σκληρών σφαιρών. Οι συσπειρώσεις τους οδηγούν σε ενεργειακή σταθερότητα με επικράτηση αποτελεσματικά συσσωρευμένων συμπλεγμάτων χαμηλού ελεύθερου όγκου και ενέργειας.



Εικόνα 2.7. Δομική αναπαράσταση χαλκογεννών (αριστερά) και μεταλλικών υάλων (δεξιά) [92]

2.1.3. Σχηματισμός της Υάλου

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η ταχεία ψύξη τήγματος αποτελεί τη συνηθέστερη, αλλά όχι μοναδική μέθοδο παρασκευής άμορφου στερεού. Στην εικόνα 2.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα ειδικού όγκου (specific volume)– θερμοκρασίας (temperature) κατά τη διάρκεια μιας υποθετικής παρασκευής υάλου.



Εικόνα 2.8. Διάγραμμα όγκου- θερμοκρασίας

Όπως είναι δυνατόν να παρατηρηθεί στο διάγραμμα, ένα κρυσταλλικό στερεό με έλλειψη πολυμορφισμού και διάσπαση τήξης θερμαίνεται και διαστέλλεται, μέχρι το σημείο εκείνο, που ονομάζεται σημείο τήξης (T_m). Στη θερμοκρασία αυτή υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία με το αντίστοιχο υγρό (τήγμα), ίδιας χημικής σύστασης. Όταν ακολουθηθεί η αντίστροφη διαδικασία της ψύξης, στη θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία τήξης το τήγμα έχει τη δυνατότητα δομικής αναδιάταξης με διάφορους τρόπους. Μια «διαδρομή» η οποία μπορεί να ακολουθηθεί είναι εκείνη της αργής ψύξης, η οποία και συνεπάγεται τη μετατροπή του στο αρχικό κρυσταλλικό στερεό, με θερμοδυναμική μεταβολή φάσης πρώτης τάξης [93]. Από την άλλη, υπάρχει η επιλογή της «διαδρομής» ταχείας ψύξης, η οποία λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία του τήγατος ξεπεράσει τη θερμοκρασία τήξης, T_m και στην ουσία το δείγμα δεν στερεοποιείται αλλά παραμένει υγρό και εισέρχεται σε μία περιοχή θερμοκρασιών η οποία ονομάζεται περιοχή υπέρψυξης. Με τον όρο υπέρψυκτο υγρό χαρακτηρίζεται ένα υγρό, το οποίο καταφέρνει να μην κρυσταλλώνει σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης του, T_m . Ο ειδικός όγκος και άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες των υπέρψυκτων υγρών μπορούν να θεωρηθούν σαν μια επέκταση των ιδιοτήτων του υγρού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης [94].

Η μετατροπή, λοιπόν του υπέρψυκτου τήγατος σε ύαλο, συμβαίνει σε μια περιοχή θερμοκρασιών, δηλαδή δε συμβαίνει ακαριαία, αλλά μέσα σε ένα εύρος, το

οποίο ονομάζεται περιοχή μετασχηματισμού (transformation range). Το κέντρο της περιοχής στην οποία συμβαίνει η αλλαγή της κλίσης ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Αντίστοιχη με τον ειδικό όγκο συμπεριφορά μεταβολής, κατά τη μείωση της θερμοκρασίας του υγρού, παρουσιάζουν και άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες του υλικού, όπως η ενθαλπία (H) και η εντροπία (S). Όταν η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση είναι συνεχής, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια η θερμοκρασία T_g , χρησιμοποιείται συνήθως η θερμοκρασία T_f , η οποία ορίζεται ως εκείνη η θερμοκρασία που προκύπτει από την τομή των ευθειών της υγρής και της υαλώδους φάσης και η οποία δεν εμφανίζεται στο σχήμα.

Τυπικά, η εξάρτηση της T_g από το ρυθμό ψύξης είναι ασθενής (μεταβολή μιας τάξης μεγέθους στο ρυθμό ψύξης έχει ως αποτέλεσμα αλλαγή στο T_g μόνο 3-5 K). Ωστόσο, όπως παρατηρείται και στην εικόνα 2.7, όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή υπέρψυξης του υγρού και επομένως τόσο χαμηλότερη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Από αυτό είναι δυνατόν να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προϊστορία θερμικής κατεργασίας ενός υλικού επηρεάζει κατά κάποιον τρόπο τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να διαφέρει μεταξύ 10% και 20% για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Η υαλώδης μετάπτωση που παρατηρείται σε εργαστηριακή κλίμακα είναι ένα κινητικό γεγονός, το οποίο εξαρτάται από τη διασταύρωση της χρονικής κλίμακας του πειράματος και τη χρονική κλίμακα των μοριακών διευθετήσεων. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι τα γυαλιά δεν είναι κρυσταλλικά υλικά- κρύσταλλοι, αλλά υγρά «παγωμένα» στη χρονική κλίμακα της πειραματικής παρατήρησης.

Ταυτόχρονα, όπως παρατηρείται και στο σχήμα υπάρχει παραπάνω από μια υαλώδης κατάσταση και ότι οι θερμοδυναμικές και δυναμικές ιδιότητές της εξαρτώνται από το σχηματισμό της. Ο κρύσταλλος μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια κατάσταση ισορροπίας κάτω από το σημείο τήξης του υλικού. Το υπέρψυκτο υγρό και το γυαλί μπορούν να θεωρηθούν σαν μετασταθής και ασταθής κατάσταση, αντίστοιχα. Το υπέρψυκτο υγρό μπορεί να θεωρηθεί ως κατάσταση ισορροπίας όσο δεν δημιουργούνται πυρήνες κρυστάλλωσης. Για ένα γυαλί που αποτελείται από ένα μόνο συστατικό και υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δεν βρίσκεται σε τοπικό ελάχιστο. Σε αντίθεση με το

υπέρψυκτο υγρό, το γυαλί βρίσκεται συνέχεια σε κατάσταση αποκατάστασης, πιθανά πολύ αργή, για να μετρηθεί, έναντι μιας πιο σταθερής κατάστασης (τοπικό ελάχιστο στη συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας Gibbs). Εάν οι πειραματικές παρατηρήσεις γίνονται σε γρήγορη χρονική κλίμακα συγκρινόμενη με τις μοριακές κινήσεις, οι οποίες επιτρέπουν στο γυαλί να αποκατασταθεί, τότε η ύαλος είναι μηχανικά σταθερή για πρακτικούς σκοπούς παρά το γεγονός ότι είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η σταθερότητα της υπέρψυκτης φάσης (αποφυγή κρυστάλλωσης) εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης, την καθαρότητα του υγρού, το ιξώδες στο σημείο τήξης, την ομοιότητα του υγρού με τον αντίστοιχο κρύσταλλο και από άλλους παράγοντες [81], [95].

2.2. Δομή Φωσφορικών Υάλων

Το ανθρώπινο ενδιαφέρον για την ύαλο έχει ξεκινήσει εδώ και χιλιάδες χρόνια, από την κατεργασία φυσικών υάλων όπως ο οψιανός. Αυτά τα φυσικά γυαλιά, τα οποία προκύπτουν από την ψύξη λιωμένων βράχων, ή λάβας, περιέχουν μια ευρεία ποικιλία συστατικών, αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και οξειδίων μετάλλων μεταπτώσεως. Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, η πυριτία είναι το κύριο συστατικό αυτών των υλικών.

Δεδομένου ότι τα φυσικά γυαλιά αποδείχθηκαν τόσο χρήσιμα για τους ανθρώπους, δεν εκπλήσσει το γεγονός ότι η επιθυμία για την παραγωγή γυαλιών έχει εξελιχθεί χιλιάδες χρόνια πριν. Επιπλέον, δεδομένου ότι όλα τα γνωστά γυαλιά ήταν πυριτικά, είναι επίσης εκπληκτική η διαπίστωση ότι τα παλαιότερα τεχνητά γυαλιά ήταν επίσης πυριτικά. Στην πραγματικότητα, πολύ λίγα μη-πυριτικά γυαλιά ήταν γνωστά πριν από το 1900 [96].

Στη δεκαετία του 1950, το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στα άμορφα αλκαλιφωσφορικά υλικά λόγω της χρήσης τους σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των παραγόντων απομόνωσης για κατεργασίες σκληρού ύδατος και διασκορπιστικών ουσιών για επεξεργασία αργίλου και παρασκευή χρωστικών ουσιών.

Μελετώντας τα υλικά αυτά, ο Van Wazer [97] δημιούργησε τα θεμέλια για μεγάλο μέρος της παρούσας αντίληψης για τη φύση των φωσφορικών υάλων. Την ίδια εποχή περίπου, ο Kordes και οι συνεργάτες του [98], [99] επανεξέτασαν τα

γυαλιά των φωσφορικών αλκαλικών γαιών, συμπεριλαμβανομένων των συστάσεων που μεταδίδουν την υπεριώδη ακτινοβολία και παρατήρησαν κάποιες «μη ομαλές» τάσεις στις ιδιότητές τους, οι οποίες πρότειναν ότι προέρχονται από μια εξάρτηση του αριθμού συντονισμού των μεταλλικών κατιόντων που συμμετείχαν στη σύσταση, όπως παραδείγματος χάριν το κατιόν Zn^{2+} . Η εμφάνιση λέιζερ στερεάς κατάστασης στη δεκαετία του 1960 εμφάνισε μια νέα εποχή φωσφορικών υάλων (σε σύγκριση με τις πυριτικές) και την εποχή εκείνη καθίστανται υλικά επιλογής, ιδιαίτερα για εφαρμογές λέιζερ υψηλής ισχύος [100].

Πιο πρόσφατα, οι φωσφορικές υάλτοι έχουν εξελιχθεί σε ένα μεγάλο βαθμό για ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών. Οι αλκαλικές αλουμινοφωσφορικές συστάσεις κατέχουν θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης κάτω των 400°C και συντελεστή θερμικής διαστολής μεγαλύτερο από $150 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ και επομένως χρησιμοποιούνται για πληθώρα εφαρμογών [101]. Οι φωσφορικές συστάσεις ψευδαργύρου είναι χημικά αρκετά ανθεκτικές, έχουν θερμοκρασίες επεξεργασίας κάτω από τους 400°C και μπορούν να σχηματιστούν μαζί με πολυμερή υψηλής θερμοκρασίας για να παράγουν ασυνήθιστα οργανικές/ ανόργανες σύνθετες ενώσεις [102]. Η πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα καθώς και η χαμηλή θερμοκρασία κατεργασίας των φωσφορικών υάλων σιδήρου οδήγησαν στην ανάπτυξή τους ως περιβάλλον φιλοξενίας πυρηνικών αποβλήτων [29]. Βιοσυμβατές φωσφορικές υάλτοι και υαλοκεραμικά έχουν ιατρικές εφαρμογές [103] και φωσφορικές οξυνιτρικές υάλτοι [104] έχουν γρήγορη αγωγιμότητα ιόντων που τις καθιστά χρήσιμες ως ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης.

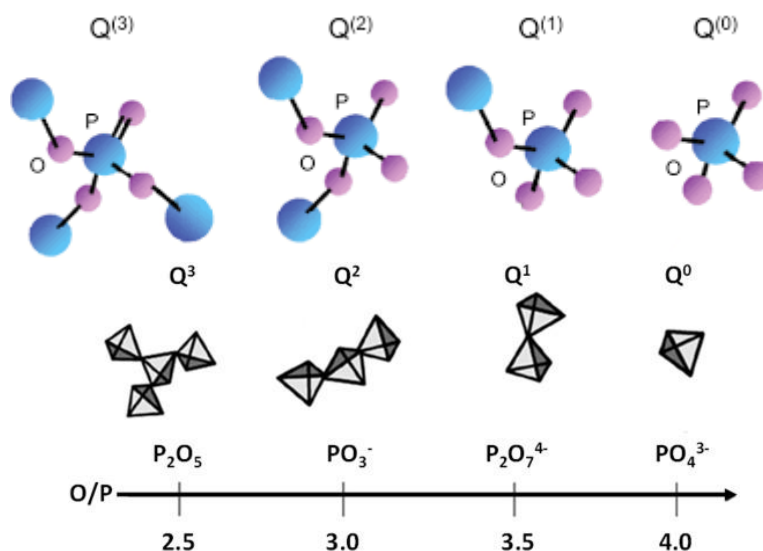
Οι ιδιότητες οι οποίες καθιστούν τις φωσφορικές υάλτους υποψήφιες για πληθώρα εφαρμογών σχετίζονται με τις μοριακού επιπέδου δομές τους. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη δομή των εν λόγω υάλων [97], [105], [106] και η έρευνα συνεχίζεται με καθορισμό δομών ακόμη και πολυφωσφορικών συστάσεων με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες ($<40 \text{ mol}\%$) σε P_2O_5 . Ταυτόχρονα έχουν αυξηθεί οι «δομικοί ανιχνευτές», τεχνικές δηλαδή χαρακτηρισμού πολύ πιο σύγχρονες, από τις απλές συστάσεις αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, μέχρι πιο σύνθετες και τεχνολογικά πιο χρήσιμες.

Οι βασικές δομικές μονάδες των κρυσταλλικών και άμορφων φωσφορικών αλάτων είναι τα P-τετράεδρα, τα οποία προκύπτουν από το σχηματισμό του sp^3 υβριδισμού των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας του φωσφόρου [ηλεκτρόνια P ($3s^2 3p^3$)]. Τα τετράεδρα αυτά συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς με

γεφυρωμένα οξυγόνα, προκειμένου να σχηματίσουν διάφορα φωσφορικά ανιόντα [1]. Ακόμη, τα τετράεδρα ταξινομούνται με χρήση ορολογίας Q^i [107], στην οποία το i αντιπροσωπεύει τον αριθμό των γεφυρωμένων οξυγόνων ανά τετράεδρο. (Εικόνα 2.9). Τα δίκτυα των φωσφορικών υάλων είναι δυνατόν να ταξινομηθούν από την αναλογία οξυγόνου/φωσφόρου, η οποία καθορίζει τον αριθμό των τετραεδρικών διασυνδέσεων, διαμέσου των γεφυρωμένων οξυγόνων, ανάμεσα από γειτονικά P-τετράεδρα [97].

Ο Zachariasen[90] όρισε το υαλώδες P_2O_5 ως ένα από τα πρότυπα τυχαίου δικτύου υαλοσχηματιστών. Πράγματι, μελέτες περίθλασης ν- P_2O_5 οι οποίες ακολούθησαν, συμφωνούν με την περιγραφή του για ένα ανοιχτό, παραμορφωμένο δίκτυο από Q^3 τετράεδρα. Ωστόσο, ο Hägg [108] αμφισβήτησε την ιδέα του Zachariasen ότι η τάση για σχηματισμό υάλου βασίζεται στην ανάπτυξη ενός τυχαίου, τρισδιάστατου δικτύου, χρησιμοποιώντας τη μεταφωσφορική σύσταση ως ένα παράδειγμα σχηματισμού υάλου, στο οποίο μια μεγάλης διάστασης μοριακή ομάδα (βασισμένη σε Q^2 τετράεδρα) αναστέλλει την κρυστάλλωση. Οι μελέτες χρωματογραφίας του Van Wazer [97] και άλλων έκτοτε έχουν ενισχύσει τη χρησιμότητα της περιγραφής των δομών φωσφορικής υάλου όσον αφορά τις κατανομές των μοριακών ειδών όπως αυτές που προτείνονται από τον Hägg. Οι δύο αυτές περιγραφές της υαλώδους δομής δεν είναι ασύμβατες μεταξύ τους. Και οι δύο προβλέπουν τοπικές δομικές ομοιότητες στις υάλους και στους κρυστάλλους παρόμοιας σύστασης- εν ολίγοις, μία μεταφωσφορική υάλος και ένας κρύσταλλος θα έχουν δομές βασισμένες σε διασυνδέσεις Q^2 τετραέδρων. Επιπροσθέτως, τα δύο αυτά μοντέλα επιδεικνύουν την ανάγκη περιγραφής της υαλώδους δομής σε διαφορετικές κλίμακες μήκους. Με άλλα λόγια, κατέχοντας πληροφορίες για την τοπική διευθέτηση των υαλοσχημαστών πολυέδρων (ή και υαλοτροποποιητών), δεν ολοκληρώνεται απαραίτητα την περιγραφή της υαλώδους δομής συνολικά. Αυτού του είδους οι πληροφορίες μικρής εμβέλειας (οι οποίες γενικά χαρακτηρίζονται από το άμεσο περιβάλλον συντονισμού ενός ιόντος), θα πρέπει να συνοδεύονται από πληροφορίες μεγαλύτερης εμβέλειας, συμπεριλαμβανομένου του τρόπου με τον οποίο συνδέονται αυτά τα πολυέδρα προκειμένου να δημιουργήσουν συμπλέγματα (clusters), διατεταγμένα ή άτακτα, πριν από μια ολοκληρωμένη δομική περιγραφή.

Οι φωσφορικές ύαλοι είναι δυνατόν να αποτελούνται από μια σειρά δομών, από ένα διασταυρωμένο δίκτυο τετραέδρων (υαλώδες P_2O_5), σε ένα πολυμερικό δίκτυο Q^2 τετραέδρων στο οποίο εισάγονται ύαλοι οι οποίοι αποτελούνται από μικρά πυρο- (Q^1) και ορθο- φωσφορικά (Q^0) ανιόντα, ανάλογα με το λόγο $[O]/[P]$, όπως ορίζεται από τη σύσταση της υάλου.



Εικόνα 2.9: Φωσφορικά τετράεδρα Q^i σε υάλους (αριστερά) και δομή των υάλων ανάλογα με την αναλογία οξυγόνου/φώσφορο (O/P).

2.2.1. Υαλώδες P_2O_5 , O/P= 2.5

Υπάρχει ένας αριθμός πολυμορφικών στοιχείων όσον αφορά στο κρυσταλλικό P_2O_5 , συμπεριλαμβανομένης μιας εξαγωνικής μορφής στηριζόμενη σε διακριτά P_4O_{10} μόρια και δύο ορθορομβικές μορφές βασιζόμενες σε ελικοειδή PO_4 τετράεδρα, το καθένα εκ των οποίων μοιράζεται τρεις γωνίες. Τα τετράεδρα σε κάθε πολυμορφικό στοιχείο συνδέονται με τρία άλλα τετράεδρα μέσω γεφυρωμένων (P-O-P) οξυγόνων. Ο τέταρτος δεσμός είναι με ένα τερματικό οξυγόνο P=O, ο οποίος βρίσκεται σε σημαντικά μικρότερη απόσταση από τους άλλους, συνέπεια του ενσωματωμένου π-χαρακτήρα δεσμού [23].

Μέχρι πρόσφατα, ελάχιστες πληροφορίες για τη δομή του υαλώδους P_2O_5 ήταν διαθέσιμες, καθώς είναι πτητικό και υγροσκοπικό. Μελέτες περίθλασης νετρονίων οι οποίες πραγματοποιήθηκαν το 1998 [109], [110] επιβεβαιώνουν ότι οι βασικές δομικές μονάδες του P_2O_5 είναι τα Q^3 τετράεδρα, τα οποία συνδέονται με τρία

γεφυρωμένα οξυγόνα με ομοιοπολικό δεσμό και ένα διπλό δεσμό πολύ μικρότερης απόστασης με ένα τερματικό οξυγόνο. Αυτά τα τετράεδρα συνδέονται προκειμένου να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο, το οποίο φαίνεται να εμφανίζει πολλές δομικές ομοιότητες με τα P_4O_{10} μόρια που βρίσκονται στην κρυσταλλική δομή του $H-P_2O_5$, ωστόσο παραμένουν μικρές ασυνέχειες στις λεπτομέρειες μιας τόσο εκτεταμένης εμβέλειας δόμησης. Μάλιστα, το γεγονός ότι η πυκνότητα κινείται ενδιάμεσα των μορφών $H-$ και $O-$ του κρυσταλλικού P_2O_5 , υποδεικνύει ότι πιθανότατα η ύαλος παρουσιάζει δομικές ομοιότητες μεγαλύτερου εύρους και με τις δύο μορφές [1].

2.2.2. Δυναμικές Φωσφορικές Ύαλοι

Υπερφωσφορικές ύαλοι: Η προσθήκη οξειδίου το οποίο συμπεριφέρεται ως τροποποιητής στο πλέγμα του υαλώδους P_2O_5 έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μη γεφυρωμένων οξυγόνων δαπανώντας γεφυρωμένα οξυγόνα. Ο συνεπαγόμενος αποπολυμερισμός του φωσφορικού υαλώδους δικτύου με την προσθήκη, παραδείγματος χάριν οξειδίου αλκαλίου, R_2O , είναι δυνατόν να περιγραφεί με την ακόλουθη ψευδοαντίδραση:



Όσον αφορά στις δυναμικές ύαλους xR_2O (ή $R'O$)($1-x$) P_2O_5 , οι συγκεντρώσεις των Q^i τετραέδρων γενικώς ακολουθούν απλές προβλέψεις βασισμένες στη σύσταση της ύαλου [2.27]. Στην υπερφωσφορική περιοχή ($0 \leq x \leq 0.5$), το κλάσμα των τετραέδρων Q^2 και Q^3 , δίνεται από:

$$f(Q^2) = \frac{x}{1-x} \quad (2.1)$$

$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad (2.2)$$

Οι άνυδρες υπερφωσφορικές ύαλοι θα πρέπει επίσης να παρασκευάζονται σε σφραγισμένες αμπούλες εξαιτίας της υγροσκοπικότητας και της πτητικότητας του P_2O_5 . Ακόμη, παρόλο που οι Q^3 θέσεις κατέχουν άκρα υπεριώδους ακτινοβολίας σε μήκη μικρότερα από αυτά που διαπιστώθηκαν για τις πυριτικές ύαλους, η αντίδρασή

τους με το νερό περιορίζει την τεχνολογική χρησιμότητα των υπερφωσφορικών υάλων [1], [111].

Μεταφωσφορικές ύαλοι: Οι μεταφωσφορικές ύαλοι ($x = 0,50$), κατέχουν δίκτυα βασισμένα εξολοκλήρου σε Q^2 τετράεδρα, τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες και δακτυλίους. Οι αλυσίδες και οι δακτύλιοι συνδέονται με πιο ιοντικούς δεσμούς ανάμεσα στα διάφορα μεταλλικά κατιόντα και τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα. Εξαιτίας της δυσκολίας παρατήρησης ακριβούς στοιχειομετρίας, οι συστάσεις αυτές συνηθέστερα περιγράφονται ως πολυφωσφορικά μακρών αλυσίδων. Ταυτόχρονα, ο όρος μεταφωσφορικός αναφέρεται αποκλειστικά στα κυκλικά ανιόντα της ακριβούς $(PO_3)_n$ σύστασης, ωστόσο συμβατικά ορίζεται έτσι κάθε σύσταση με $x = 0.5$ [1].

Πολυφωσφορικές Ύαλοι: Οι ύαλοι αυτής της κατηγορίας ($x > 0.50$) κατέχουν δίκτυα τα οποία αποτελούνται από αλυσίδες Q^2 μονάδων, οι οποίες καταλήγουν σε Q^1 τετράεδρα (ένα γεφυρωμένο και τρία μη γεφυρωμένα οξυγόνα ανά τετράεδρο). Η μέση τιμή του μήκους της αλυσίδας γίνεται σταδιακά μικρότερη, καθώς η αναλογία $[O]/[P]$ αυξάνει. Στην πυροφωσφορική στοιχειομετρία, όταν δηλαδή $[O]/[P] = 3.5$ - $x = 0.67$, η δομή του δικτύου κυριαρχείται από φωσφορικά διμερή, δηλαδή δύο Q^1 τετράεδρα συνδέονται με ένα κοινό γεφυρωμένο οξυγόνο[1]. Οι ύαλοι οι οποίες κατέχουν αναλογία $[O]/[P] > 3.5$, περιέχουν απομονωμένα τετράεδρα (ορθοφωσφορικές μονάδες). Μεταξύ των ορίων της μεταφωσφορικής ($x = 0.5$) και της πυροφωσφορικής ($x = 0.67$) στοιχειομετρίας, το κλάσμα των Q^1 και Q^2 τετραέδρων δίνεται από τους ακόλουθους τύπους [97]:

$$f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x} \quad (2.3)$$

$$f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} \quad (2.4)$$

Αντίστοιχα, ανάμεσα από τα όρια πυροφωσφορικής ($x = 0.67$) και της ορθοφωσφορικής ($x = 0.75$) στοιχειομετρίας, το κλάσμα των Q^0 και Q^1 τετραέδρων δίνεται από τους ακόλουθους τύπους:

$$f(Q^0) = \frac{3x-2}{1-x} \quad (2.3)$$

$$f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} \quad (2.4)$$

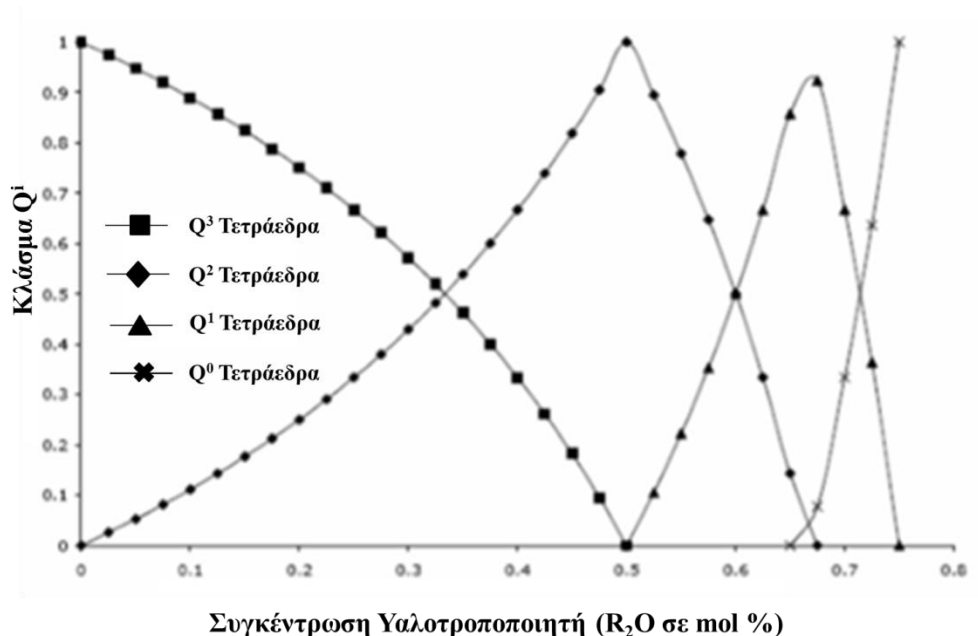
Ο σχηματισμός υάλου σε δυαδικά xR_2O (ή $R'O$)($1-x$) P_2O_5 συστήματα (όπου R_2O είναι οξειδία αλκαλίων και $R'O$ οξειδία αλκαλικών γαιών) συνήθως περιορίζεται

σε $x < 0.55-0.60$ (mole) για συμβατικές διαδικασίες τήξης. Οι υπερταχείες τεχνικές τήξης απέδωσαν φωσφορικές υάλους λιθίου με x τόσο μεγάλο, ίσο με 0.70 ($[O]/[P] \sim 3.67$), έχοντας δομές οι οποίες στηρίζονται σε Q^1 και Q^0 τετράεδρα [112]. Αντίστοιχα, πυροφωσφορικές υάλους οι οποίες κατέχουν χαμηλή σύνταξη (αριθμός σύνταξης ≤ 6) και οι οποίες στηρίζονται σε ποικίλα μέταλλα οξειδίων είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με συμβατικές μεθόδους [113] και μάλιστα είναι ανάλογα με τις πυριτικές «αντίστροφες υάλους» σταθερών συστάσεων με $[O]/[Si] > 3$ [114]. Αυτές, λοιπόν, οι υάλους δεν έχουν ένα συνεχόμενο τυχαίο δίκτυο πολυέδρων υαλοσχηματιστών, τουλάχιστον όπως περιγράφηκε από το Zachariasen [90]. Αντ' αυτού, η υαλώδης δομή αποτελείται από απομονωμένα τετράεδρα και μικρά μοριακά θραύσματα συνδεδεμένα μέσω των μη γεφυρωμένων οξυγόνων τους με μεγαλύτερα, μικρότερου σθένους κατιόντα (μη υαλοσχηματιστών).

Για τις δυαδικές υάλους, η αναλογία γεφυρωμένου-προς-τερματικού οξυγόνου, για $0 \leq x \leq 0.75$, εξαρτάται από τη σύσταση, σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$BO/TO = 0.5 (3 - 4x) \quad (2.5)$$

Στο διάγραμμα της Εικόνας 2.10 μπορεί να φανεί η συνολική κατανομή των Q^i φωσφορικών μονάδων ανάλογα με το ποσοστό του υαλοτροποποιητή [97].



Εικόνα 2.10. Κατανομή των φωσφορικών μονάδων Q^i ανάλογα με το ποσοστό του υαλοτροποποιητή R_2O

2.2.3. Βαθμός τροποποίησης των φωσφορικών υάλων – Λόγος O/P

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, ο λόγος [O]/[P] αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο, ιδιαίτερα όταν υπάρχει ανάγκη σύγκρισης των φωσφορικών υάλων προς την περιεκτικότητά τους σε οξειδία υαλοτροποποιητών, αλλά και ως προς το βαθμό τροποποίησής τους, ανεξάρτητα από το είδος και το σθένος των υαλοτροποποιητών.

Για μία φωσφορική ύαλο $xR_2O \cdot (1-x)P_2O_5$, η οποία περιέχει ένα μονοσθενές κατιόν (π.χ. Na^+ , K^+ , Li^+) ή $xR'O \cdot (1-x)P_2O_5$, δηλαδή ένα δισθενές κατιόν (π.χ. Mg^{2+}) ως υαλοτροποποιητή, ο λόγος O/P δίνεται από τον πιο κάτω τύπο:

$$\frac{O}{P} = \frac{x + 5 \cdot (1-x)}{2 \cdot (1-x)} \quad (2.6)$$

Αντίστοιχα, μία φωσφορική ύαλος $xR_2O_3 \cdot (1-x)P_2O_5$, η οποία περιέχει ένα τρισθενές κατιόν (π.χ. Fe^{3+}) ως υαλοτροποποιητή, ο λόγος O/P δίνεται από τον πιο κάτω τύπο:

$$\frac{O}{P} = \frac{3 \cdot x + 5 \cdot (1-x)}{2 \cdot (1-x)} \quad (2.7)$$

Στον Πίνακα 2.2 δίνεται μια σύνοψη του ποσοστού του υαλοτροποποιητή, του λόγου O/P και των δομικών μονάδων που αποτελούν την ύαλο.

Πίνακας 2.2: Ποσοστό υαλοτροποποιητή, λόγος O/P και δομικές μονάδες σε μια φωσφορική ύαλο.

% Ποσοστό υαλοτροποποιητή			
Δισθενή οξείδια (π.χ. FeO, SnO, MgO)	Τρισθενή οξείδια (π.χ. Fe ₂ O ₃)	Λόγος O/P	Φωσφορικές δομικές μονάδες
0	0	2.5	Q ³
0-50	0-25	2.5-3.0	Q ³ και Q ²
50	25	3.0	Q ²
50-67	25-40	3.0-3.5	Q ² και Q ¹
67	40	3.5	Q ¹
67-75	40-60	3.5-4.0	Q ¹ και Q ⁰
75	60	4.0	Q ⁰

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΜΗΣ ΥΑΛΩΝ

3.1 Υπολογιστική Κβαντική Χημεία

3.1.1 Εισαγωγή

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα οι εξελίξεις στον τομέα της Φυσικής ήταν τουλάχιστον επαναστατικές. Η αρχή πραγματοποιήθηκε από τον Max Planck το 1900 ο οποίος έθεσε τις βάσεις για την κβαντική θεωρία, ενώ συνεχίστηκε το 1905 με τη διατύπωση της ειδικής θεωρίας της σχετικότητας από τον Albert Einstein. Η κβαντική θεωρία, η οποία αναπτύχθηκε από το 1925 έως το 1926 από τους Born, Schrödinger, Heisenberg και άλλους σπουδαίους επιστήμονες, αποτέλεσε θεμέλιο λίθο για την επιστήμη, ή όπως διατυπώθηκε από το Niels Bohr: «Εκείνος ο οποίος δε συγκλονίστηκε από τη κβαντική θεωρία, ασφαλώς δεν την κατάλαβε».

Η κβαντική θεωρία (ή κβαντομηχανική), είναι η θεωρία που περιγράφει με ακρίβεια τις φυσικές διεργασίες σε επίπεδο μικρόκοσμου χρησιμοποιώντας ένα σύνολο από υποθέσεις (αρχές), πολλές από τις οποίες είναι ασύμβατες με την καθημερινή εμπειρία που έχει ο εκάστοτε άνθρωπος για τον μακρόκοσμο. Καθιστά, δηλαδή, εφικτή την κατανόηση πλήθους φαινομένων που αφορούν στα άτομα, τα μόρια, τους πυρήνες των ατόμων και τα στερεά. Απαντά σε ερωτήματα, τα οποία η κλασσική φυσική αδυνατεί να περιγράψει, με την αρχή της αβεβαιότητας να αποτελεί τη βασική διαφοροποίησή τους. Στην κλασσική φυσική, η μόνη πηγή αβεβαιότητας είναι το σφάλμα των πειραματικών μετρήσεων, ενώ στην κβαντομηχανική είναι ενδογενής στη θεωρία και στη φύση και δεν μπορεί να μειωθεί, όσο και αν βελτιωθεί η πειραματική διαδικασία.

Η αβεβαιότητα αυτή οφείλεται στη μη τοπικότητα, δηλαδή τα στοιχειώδη σωμάτια της φύσης δεν συμπεριφέρονται ως εντοπισμένα σημειακά σωμάτια σε ένα σημείο του χώρου, αλλά συμπεριφέρονται σαν να υπάρχουν ταυτόχρονα, σε πολλά σημεία του χώρου, μέχρι να γίνει η μέτρηση της θέσης τους. Η χρονική τους εξέλιξη δεν περιγράφεται από μια τροχιά στον χώρο, αλλά από την εξέλιξη «πλατών πιθανότητας», μιγαδικών δηλαδή συναρτήσεων [115].

3.1.2.Επιμέρους Κβαντομηχανικές Μεθοδολογίες

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τον τρόπο εφαρμογής των θεωρητικών αρχών της κβαντομηχανικής σε διάφορα χημικά συστήματα αποτελεί την Κβαντική Χημεία. Οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών αποτελούν στο σύνολό τους την υπολογιστική χημεία. Η Υπολογιστική Χημεία, είναι ένας κλάδος της χημείας που χρησιμοποιεί τις αρχές της επιστήμης των υπολογιστών για να βοηθήσει στην επίλυση των χημικών προβλημάτων. Χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα της θεωρητικής χημείας, ενσωματωμένα αποτελεσματικά σε προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών, για τον υπολογισμό των δομών και των ιδιοτήτων των μορίων και των στερεών. Με άλλα λόγια, ένας κβαντικός υπολογισμός μπορεί να δώσει δεδομένα για τη μοριακή δομή, την πυκνότητα φορτίου, την τάξη και τον τύπο του δεσμού, τις ενδοατομικές αποστάσεις, τη διπολική ροπή κ.τ.λ. Βασική αρχή της μοριακής μοντελοποίησης αποτελεί η επιλογή της κατάλληλης υπολογιστικής μεθοδολογίας. Προκειμένου να περιγραφεί η ηλεκτρονιακή κίνηση πρέπει αρχικά να επιλυθεί η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση. Έτσι, οι υπολογιστικές μεθοδολογίες έχουν διαχωριστεί ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο επιλέγουν να την επιλύσουν. Οι τρεις βασικές κατηγορίες μεθόδων είναι οι εξής ακόλουθες:

- Εμπειρικές: πρόκειται για μεθοδολογίες υπολογιστικά απλές, χωρίς ωστόσο τα αποτελέσματά τους να χαρακτηρίζονται από ακρίβεια. Σε αυτού του είδους τις μεθοδολογίες όλα τα ολοκληρώματα του υπολογισμού παραμετροποιούνται. Τέτοιες μέθοδοι είναι οι Hückel και Extended Huckel Molecular Orbital (EHMO), οι οποίες δεν λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και ως εκ τούτου είναι γρήγορες αλλά όχι ακριβείς. Οι μέθοδοι αυτές προσφέρονται για οπτικοποίηση της τριδιάστατης δομής [116].
- Ημι- εμπειρικές: Στις δεκαετίες 1950 και 1960 αναπτύχθηκαν οι μέθοδοι Pariser–Parr–Pople method (PPP), Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) και Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO/2). Σε αυτού του είδους τις μεθοδολογίες γίνεται προσπάθεια επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger, ωστόσο γίνονται απλοποιήσεις στη διαφορική εξίσωση. Γι' αυτό οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι είναι ταχύτερες και προσπελάσιμες σε μεγαλύτερα μόρια. Παρ' όλες δε τις προσεγγίσεις τις οποίες χρησιμοποιούν οι ημιεμπειρικές μέθοδοι παρέχουν αποτελέσματα τα οποία πλησιάζουν πολύ τα πειραματικά.

- Ab initio: Οι υπολογισμοί ab initio χρησιμοποιούν ως σημείο εκκίνησης την εξίσωση του Schrödinger και τα αυτοσυνεπή πεδία- τις πρώτες δηλαδή αρχές της κβαντομηχανικής. Προσπαθούν να βρουν μέσω προσεγγίσεων κάποιες μορφές επίλυσης της κυματοσυνάρτησης, αποκλείοντας τη χρήση εμπειρικών δεδομένων, εκτός από κάποιες βασικές σταθερές όπως είναι η ταχύτητα του φωτός, η σταθερά του Planck, οι μάζες και τα φορτία των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Αυτή η διαδικασία απαιτεί ωστόσο πολύ μεγάλο υπολογιστικό χρόνο λόγω του τεράστιου αριθμού ολοκληρωμάτων, με αποτέλεσμα οι ab initio μεθοδολογίες να εφαρμόζονται μέχρι στιγμής μόνο σε μικρού και μεσαίου μεγέθους μόρια [117].
-

3.1.3. Η μέθοδος Hartree- Fock

Το έτος 1927 εισήχθησαν από τους Heitler- London οι πρώτοι υπολογισμοί με το μόριο του υδρογόνου. Δεν επεκτάθηκαν, ωστόσο σε μεγαλύτερα μόρια, λόγω υπολογιστικών προβλημάτων. Αυτό επιλύθηκε εν μέρει με την ανάπτυξη του ηλεκτρονικού ψηφιακού υπολογιστή το έτος 1950 και προχώρησε σε ευρεία παραγωγή υπολογισμών το έτος 1960, όπου και διατυπώθηκε η θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (Self Consistent Field, SCF) σε πολυατομικά μόρια. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται σε δύο προσεγγίσεις οι οποίες οδηγούν σε αρκετά σημαντικές απλοποιήσεις μαθηματικών, δίνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη δυνατότητα ορισμού των τροχιακών σε ένα σύστημα πολλών ηλεκτρονίων. Η πρώτη προσέγγιση είναι να ληφθεί ο μέσος όρος της ηλεκτρονιακής άπωσης ως προς τις θέσεις όλων των ηλεκτρονίων και έτσι το δυναμικό γίνεται σε συνάρτηση της θέσης ενός μόνο ηλεκτρονίου. Εξαιτίας του γεγονότος ότι το δυναμικό αυτό δεν είναι απολύτως σφαιρικά συμμετρικό- άλλωστε και τα ηλεκτρόνια δεν είναι σφαιρικά κατανομημένα γύρω από τον πυρήνα, λαμβάνεται και ένας δεύτερος μέσος όρος, ο οποίος παρέχει ένα σφαιρικό συμμετρικά δυναμικό. Η εξίσωση του δυναμικού κατέστη πλέον σφαιρικά συμμετρική, επομένως οι κυματοσυναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου το οποίο κινείται στο δυναμικό αυτό μπορούν να διαχωριστούν σε γινόμενα ακτινικών και σφαιρικών αρμονικών συναρτήσεων. Η παραπάνω προσέγγιση αποτελεί μια προσπάθεια επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger, ωστόσο, ακόμα και με αυτή την απλοποίηση, η λύση δεν είναι αναλυτική αλλά είναι δυνατόν να ληφθούν

προσεγγιστικές λύσεις ανάλογα με την επιθυμητή ακρίβεια. Τα τροχιακά SCF πολλών ατόμων υπολογίστηκαν κατά την περίοδο του 1930 -1950, κυρίως σύμφωνα με διαδικασίες που αναπτύχθηκαν από τους Hartree και Fock. Ακριβείς λύσεις των εξισώσεων για πολυατομικά συστήματα είναι συνήθως γνωστές σαν τροχιακά Hartree - Fock. Από το 1950 και μετά και ενώ η υπολογιστική τεχνολογία βελτιώθηκε, τα τροχιακά SCF ήταν δυνατόν να υπολογιστούν και για μόρια, γεγονός ιδιαίτερα δύσκολο εξαιτίας της απουσίας ολικής συμμετρίας παρουσία πολλών πυρήνων [117].

Η κβαντική χημεία επιχειρεί την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger. Η λύση της υλοκυματικής εξίσωσης παρέχει την κυματοσυνάρτηση Ψ , η οποία περιγράφει με επιτυχία την κατάσταση του συστήματος στο οποίο αναφέρεται:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

Όπου H = ο συντελεστής Hamilton,

Ψ = η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει τη φυσική κατάσταση ενός συστήματος και

E = η τιμή της ενέργειας του συστήματος

Ο Χαμιλτονιανός τελεστής του συστήματος ο οποίος (σε a.u) είναι :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{iAB}} \quad (3.2)$$

Όπου:

M_I είναι η μάζα του πυρήνα I ,

r_{ij} = η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και j ,

R_{IJ} = η απόσταση μεταξύ των πυρήνων I και J , ενώ

Z_i, Z_j = οι αντίστοιχοι ατομικοί αριθμοί ενώ

$\left| \vec{r}_i - \vec{R}_I \right|$ = η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου i και του πυρήνα I .

Η κυματοσυνάρτηση $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ περιέχει όλες τις πληροφορίες οι οποίες αφορούν στο σύστημα και

E = η ενέργεια του συστήματος

Εφόσον η Ψ εξαρτάται από τις θέσεις όλων των πυρήνων και των ηλεκτρονίων και αφού τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ελαφρύτερα από τους πυρήνες και επομένως κινούνται πολύ πιο γρήγορα, έπεται ότι θα ανταποκρίνονται στιγμιαία σε οποιαδήποτε μμεταβολή στις σχετικές θέσεις των πυρήνων. Επομένως, υποτίθεται ότι γίνεται διαχωρισμός μμεταξύ των ηλεκτρονικών και πυρηνικών συντεταμένων και η Ψ γράφεται ως εξής:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \cdot \Psi_{ne}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (3.3)$$

Όπου:

Ψ_e, Ψ_{ne} = η ηλεκτρονική και η πυρηνική κυματοσυνάρτηση αντίστοιχα.

Από την τελευταία σχέση και κρατώντας τις θέσεις όλων των πυρήνων σταθερές (“παγωμένοι πυρήνες”) είναι δυνατόν να επιλυθεί η εξίσωση του Schrödinger ως προς το ηλεκτρονικό της μέρος. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα πρώτο στάδιο προσέγγισης για την επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger, ενώ η σχέση (3.3) εκφράζει την προσέγγιση-θεώρημα των Born-Oppenheimer (BO), η οποία απλοποιεί το γενικό μοριακό πρόβλημα, διαχωρίζοντας τις κινήσεις του πυρήνα και των ηλεκτρονίων, θεωρώντας ότι σε ένα μόριο τα ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα «πεδίο» ακινητοποιημένων πυρήνων. Η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση Ψ θα πρέπει να ικανοποιεί την αρχή της αντισυμμετρίας, δηλαδή το πρόσημό της θα πρέπει να αλλάζει όταν δύο όμοια σωματίδια ανταλλάσσουν θέσεις. Αυτή η ιδιότητα είναι φυσικό προαπαιτούμενο για την ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση και προκύπτει από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.4)$$

Εάν Ψ είναι μια κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση, τότε η αναμενόμενη τιμή του Χαμιλτονιανού τελεστή είναι ένα άνω φράγμα στην ακριβή τιμή της ενέργειας (E_0) της βασικής κατάστασης, με άλλα λόγια αν $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ και $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$, τότε θα είναι $E_0 \leq E$.

$$\Psi\left(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{x_2}, \dots, \overrightarrow{x_n}\right) = x \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} x_1\left(\overrightarrow{x_1}\right), x_2\left(\overrightarrow{x_1}\right), \dots, x_k\left(\overrightarrow{x_1}\right) \\ x_1\left(\overrightarrow{x_2}\right), x_2\left(\overrightarrow{x_2}\right), \dots, x_k\left(\overrightarrow{x_2}\right) \\ \vdots \\ x_1\left(\overrightarrow{x_n}\right), x_2\left(\overrightarrow{x_n}\right), \dots, x_k\left(\overrightarrow{x_n}\right) \end{vmatrix} \quad (3.5)$$
$$X\left(\overrightarrow{x}\right)=\begin{cases}\Psi\left(\overrightarrow{r}\right).\alpha(\omega) \\ \Psi\left(\overrightarrow{r}\right).\beta(\omega)\end{cases}\quad (3.6)$$

Το σύνολο των μοριακών τροχιακών το οποίο δίνει την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια του συστήματος λαμβάνεται με τη διαδικασία αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF – Self

Consistent Field) που αναφέρθηκε προηγουμένως. Η αρχέτυπη SCF διαδικασία είναι η μέθοδος Hartree-Fock (HF) [118], [119], [120].

Όλες οι μέθοδοι SCF οδηγούν σε εξισώσεις της μορφής

$$\hat{f}(i)\chi(\rightarrow)_{x_i} = \varepsilon_i\chi(\rightarrow)_{x_i} \quad (3.7)$$

οι οποίες καλούνται εξισώσεις Hartree-Fock.

Τέτοιας μορφής εξίσωση ανήκει στην κατηγορία των εξισώσεων ιδιοτιμών (eigenvalue equations). Το $\hat{f}(i)$ είναι ένας δρών μονο-ηλεκτρονικός τελεστής που ονομάζεται τελεστής Fock και ορίζεται στην ακόλουθη σχέση (3.8) ενώ ε είναι η ενέργεια του τροχιακού.

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_l \frac{Z_l}{r_{il}} + v^{HF}(i) \quad (3.8)$$

Στην παραπάνω σχέση το $v^{HF}(i)$ είναι το δυναμικό εκείνο που υφίσταται το ηλεκτρόνιο i λόγω της παρουσίας των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Η ουσία της προσέγγισης HF έγκειται στο γεγονός ότι αντικαθιστά το πολύπλοκο πολυηλεκτρονικό πρόβλημα με μονοηλεκτρονικές εξισώσεις του τύπου (3.7) στις οποίες οι απώσεις ηλεκτρόνιο-ηλεκτρόνιο (e-e) αντιμετωπίζονται με έναν μέσο τρόπο. Το δυναμικό HF εξαρτάται από τα spins των άλλων ηλεκτρονίων, και έτσι ο τελεστής Fock εξαρτάται από τις ίδιες του τις ιδιοσυναρτήσεις και επομένως η εξίσωση (3.7) είναι μη-γραμμική και θα πρέπει να επιλυθεί με επαναληπτική διαδικασία. Ειδικότερα εξισώσεις αυτής της μορφής καλούνται ολοκληρο-διαφορικές εξισώσεις (integro-differential equations) και στην πράξη η ακριβής επιλύσή τους είναι δυνατή μόνο για τα άτομα [121], [122].

3.1.4. Η Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (DFT)

Η Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας - Density Functional Theory (DFT) είναι μια υπολογιστική μέθοδος κβαντομηχανικής μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλές επιστήμες όπως τη φυσική, τη χημεία και την επιστήμη των υλικών για τη διερεύνηση της ηλεκτρονικής δομής συστημάτων πολλών σωμάτων, ιδιαίτερα ατόμων και μορίων. Βασίζεται σε μεθόδους που προκύπτουν από έρευνες κβαντομηχανικής του 1920, κυρίως από το μοντέλο των Thomas-Fermi-Dirac, και από την θεμελιώδη δουλειά του Slater στη καβαντική χημεία το 1950. Σε μια σειρά δημοσιεύσεων, οι Hohenberg, Kohn και Sham ανέπτυξαν αυτή τη νέα θεωρία για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ηλεκτρονικής δομής συστημάτων πολλών σωματιδίων (electronic structure of many body systems). Η θεωρία αυτή έφερε μια επανάσταση στους υπολογισμούς των ιδιοτήτων των μορίων και των υλικών γενικότερα και η εφαρμογή της εξακολουθεί μέχρι και σήμερα να επεκτείνεται σε νέα προβλήματα. Η καθοριστική επίδραση και ο σημαντικός ρόλος της στην επιστήμη επιβεβαιώθηκε, μεταξύ άλλων, και από το βραβείο Νόμπελ Χημείας που απονεμήθηκε στον βασικό δημιουργό της, W. Kohn το 1998.

Η προσέγγιση DFT βασίζεται στην στρατηγική της προσομοίωσης της ηλεκτρονιακής συσχέτισης μέσω γενικών συναρτήσεων της ηλεκτρονιακής πυκνότητας P . Ειδικότερα το θεώρημα των Hohenberg και Kohn ορίζει πως η ενέργεια της κυματοσυνάρτησης μιας βασικής κατάστασης είναι δυνατόν να ορισθεί μόνο βάσει της ηλεκτρονιακής πυκνότητας P . Αυτό αποτελεί και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου, ότι δηλαδή σχετίζεται με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και όχι με την κυματοσυνάρτηση πολλών ηλεκτρονίων. Η χρήση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων επιτρέπει την δημιουργία των κατάλληλων εξισώσεων ενός σωματιδίου (single-particle equations) με ακριβή τρόπο και ακολουθεί οποιαδήποτε προσέγγιση χρειάζεται να εφαρμοστεί [123]. Στη DFT μέθοδο χρησιμοποιείται η συναρτησιακή της πυκνότητας, δηλαδή η ενέργεια του μορίου είναι μια συνάρτηση ως προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, η οποία είναι με τη σειρά της μια συνάρτηση με τρεις μεταβλητές θέσεις – x -, y - και z - των ηλεκτρονίων. Σε αντίθεση με την κυματοσυνάρτηση, η οποία γίνεται σημαντικά πολύ πιο περίπλοκη όσο ο αριθμός των

ηλεκτρονίων αυξάνεται, ο καθορισμός της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι ανεξάρτητος από τον αριθμό των ηλεκτρονίων.

Στις *ab initio* μεθόδους, όπως αναφέρθηκε κι προηγουμένως, είναι σημαντική η κυματοσυνάρτηση, η οποία θεωρητικά εξαρτάται από τον αριθμό συντονισμού των ηλεκτρονίων – x , y και z . Στην πράξη, ωστόσο, εξαρτάται και από άλλου είδους μεταβλητές και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η πολυπλοκότητά της να αυξάνεται καθώς αυξάνει ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Αντίθετα, στην υπολογιστική χημεία, θα πρέπει να καθοριστεί ένας αριθμός προσεγγίσεων προκειμένου να λυθούν οι μαθηματικές εξισώσεις με τις τρέχουσες υπολογιστικές δυνατότητες. Η εξίσωση του Schrödinger δηλώνει ότι η ενέργεια του μορίου είναι συνάρτηση της κυματοσυνάρτησης. Ο προσδιορισμός, λοιπόν, της κυματοσυνάρτησης γίνεται ο στόχος της σύγχρονης υπολογιστικής χημείας.

Χρησιμοποιώντας μαθηματικούς όρους, η συνάρτηση μιας συνάρτησης εκφράζεται ως εξής:

$$y = F[f(x)] \quad (3.9)$$

Στη σημείωση αυτή, η τιμή του y είναι μια συνάρτηση από μόνη της, εξαρτάται παρόλα αυτά και από μια άλλη συνάρτηση. Κατ' αντιστοιχία, στη μέθοδο DFT μέθοδο, η ενέργεια ενός μορίου είναι μια συνάρτηση από μόνη της, είναι ωστόσο και συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, η οποία εξαρτάται από τις θέσεις των ηλεκτρονίων. Επομένως, ανεξαρτήτως του αριθμού των ηλεκτρονίων, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα θα εξαρτάται πάντα από τις τρεις μεταβλητές αυτές, δηλαδή τις θέσεις x , y και z των ηλεκτρονίων. Με άλλα λόγια, το πρακτικό πλεονέκτημα είναι ότι δεν είναι δυνατόν να χαθεί ο έλεγχος των μαθηματικών καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων.

$$\text{Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα} = \rho(x,y,z)$$

$$\text{Ενέργεια} = F[\rho(x,y,z)]$$

Ο στόχος, επομένως, στη DFT μέθοδο είναι να βρεθεί η τιμή του F και προκειμένου να γίνει αυτό θα πρέπει να γίνουν κάποιες προσεγγίσεις. Πράγματι, ένας

από τους λόγους που υπάρχουν τόσες πολλές μέθοδοι DFT είναι διότι υπάρχουν πολλοί τρόποι προσέγγισης των συναρτήσεων [124].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το 1960 οι Hohenberg και Kohn χρησιμοποίησαν τη θεωρία των Fermi-Dirac προκειμένου να αναπτύξουν μία πιο βελτιωμένη έκδοση της συναρτησιακής θεωρίας. Αυτή η έκδοση υιοθετήθηκε από τους Kohn και Sham (1965) σε μια πιο πρακτική έκδοση της Θεωρίας Συναρτησιακής Πυκνότητας. Η Kohn-Sham θεωρία, η οποία περιγράφει μαθηματικά τις ηλεκτρονιακές πυκνότητες και τις επακόλουθες συσχετίσεις με τις μοριακές ενέργειες, εκφράζεται με την απλούστερη μορφή ως εξής:

$$E_{DFT}=E[\rho(r)]=T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \{\Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)]\} \quad (3.10)$$

όπου

T_{ni} = κινητική ενέργεια των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων

V_{ne} = δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης πυρήνα-ηλεκτρονίων

V_{ee} = κλασσική άπωση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου

ΔT = διόρθωση στην κινητική ενέργεια, προκύπτουσα από την αλληλεπιδρώντα φύση των ηλεκτρονίων

ΔV_{ee} = όλες οι μη κλασσικές διορθώσεις στην ενέργεια άπωσης ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και

$\Delta T [\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] = E_{xc}$, η συναρτησιακή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που εκφράζει την ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης

Υπάρχουν συναρτησιακές που αποτελούν συνδυασμό της συναρτησιακής ανταλλαγής με τη συναρτησιακή συσχέτιση. Μία τέτοια είναι η B3LYP. Επειδή όμως ακόμη και η θεωρία HF περιλαμβάνει έναν όρο ανταλλαγής, γι' αυτό προτάθηκε η δημιουργία μικτών συναρτησιακών (υβριδικές συναρτησιακές), που περιλαμβάνουν τους όρους ανταλλαγής της HF και της DFT, αλλά και τους όρους συσχέτισης της DFT. Η μορφή της συνάρτησης B3LYP είναι:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LSDA} + C_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + C_X \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + C_C(E_C^{LYP} - E_C^{VMN}) \quad (3.11)$$

όπου :

E_X^{LSDA} η ενέργεια ανταλλαγής Slater,

E_X^{HF} η ενέργεια ανταλλαγής HF,

ΔE_X^{B88} η διόρθωση συνάρτησης ανταλλαγής του Becke 88

E_C^{LYP} η διαβαθμισμένη διόρθωση συνάρτησης συσχέτισης των Lee, Yang, Parr

E_C^{VWN} η τοπική συνάρτηση συσχέτισης των Vosko et al αντίστοιχα.

Σε αυτόν τον τύπο ο Becke χρησιμοποιεί μία σειρά από διαφορετικές συναρτήσεις καθώς και τρεις παραμέτρους. Οι τιμές των παραμέτρων υπολογίστηκαν από τον ίδιο και βρέθηκαν ίσες με $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$, $\alpha_c = 0.81$. Το γεγονός ότι οι ίδιες τιμές των παραμέτρων χρησιμοποιούνται από διαφορετικές συναρτησιακές, δείχνει την ορθότητα της επιλογής του να χρησιμοποιεί μίγμα των όρων ανταλλαγής της HF και της DFT. Η B3LYP είναι η πιο διαδεδομένη υβριδική συναρτησιακή καθώς δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για πολλά διαφορετικά συστήματα με αποδεδειγμένες όμως αδυναμίες στην περίπτωση που οι μακρινές αλληλεπιδράσεις είναι υπαρκτές και συμβάλλουν στη διαμόρφωση της ενέργειας του συστήματος

Από την παραπάνω σχέση αποδεικνύεται ότι οι τρεις πρώτοι όροι είναι δυνατόν να προσδιοριστούν αρκετά εύκολα χρησιμοποιώντας ab initio ή ημι-εμπειρικές μεθόδους. Αυτό παρεμπιπτόντως καθιστά δύσκολη την ταξινόμηση της μεθόδου, καθώς ορισμένοι θεωρούν ότι είναι παραλλαγή της ab initio μεθόδου, άλλοι θεωρούν ότι έχει συνδέσεις με τις ημι-εμπειρικές μεθόδους, ενώ από άλλους χαρακτηρίζεται ως ξεχωριστή μέθοδος.

Πάντως, ανεξάρτητα από το ότι καθορίζονται οι τρεις πρώτοι όροι, ο τελευταίος προκαλεί το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το δυναμικό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης V_{xc} , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.12)$$

Όπου $n(r)$ είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων, η οποία υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$n(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (3.13)$$

Οι εξισώσεις Kohn – Sham αντιστοιχούν ένα σύστημα πολλών αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, τα οποία όμως κινούνται υπό την επίδραση ενός ενεργού δυναμικού εξαιτίας όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Επομένως αν η ενέργεια ανταλλαγής – συσχέτισης είναι γνωστή, τότε με κατάλληλη διαφόριση μπορεί να υπολογιστεί το αντίστοιχο δυναμικό που θα περιλαμβάνει όλα τα φαινόμενα ανταλλαγής και συσχέτισης. Επομένως, εάν προσδιοριστεί ο όρος της ενέργειας ανταλλαγής – συσχέτισης, οι υπολογισμοί της ολικής ενέργειας με ψευδοδυναμικά είναι ουσιαστικά η λύση των ιδιοτιμών αυτών των ιδιοσυναρτήσεων [125].

Οι DFT μέθοδοι είναι περίπλοκες και ποικίλες, παρόλα αυτά μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

1. Μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούν προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA). Το LDA καθορίζεται αποκλειστικά με βάση τις ιδιότητες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Η κριτική παραδοχή αυτής της προσέγγισης είναι ότι, για ένα μόριο με πολλά ηλεκτρόνια σε αέρια κατάσταση, η πυκνότητα είναι ομοιόμορφη σε όλο το μόριο. Αυτό δεν ισχύει για τα μόρια, στα οποία η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι σίγουρα μη ομοιόμορφη. Αυτή η προσέγγιση, ωστόσο, λειτουργεί καλά με ηλεκτρονικές δομές ζώνης στερεών, η οποία περιγράφει το φάσμα των ενεργειών στις οποίες τα ηλεκτρόνια επιτρέπονται ή δεν επιτρέπονται (απαγορεύονται). Εκτός αυτής της εφαρμογής, ωστόσο, οι τοπικές προσεγγίσεις πυκνότητας δεν είναι πολύ ικανοποιητικές.
2. Μέθοδοι οι οποίες συνδυάζουν τους υπολογισμούς ηλεκτρονιακής πυκνότητας με συντελεστή διόρθωσης κλίσης. Μία κλίση στα μαθηματικά είναι μια συνάρτηση που μετρά το ρυθμό αλλαγής κάποιας ιδιότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η κλίση φαίνεται να αντιπροσωπεύει την ανομοιομορφία της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και ως εκ τούτου είναι γνωστή ως «διορθωμένης κλίσης». Ένας άλλος όρος για αυτό είναι «μη-τοπική».

3. Μέθοδοι οι οποίες αποτελούν ένα συνδυασμό προσέγγισης Hartree-Fock με την ενέργεια ανταλλαγής και μία DFT προσέγγιση στην ενέργεια ανταλλαγής, όλα σε συνδυασμό με μια συναρτησιακή η οποία περιλαμβάνει συσχέτιση ηλεκτρονίων. Αυτές οι μέθοδοι είναι γνωστές ως υβριδικές μέθοδοι και αποτελούν επί του παρόντος την πιο κοινή και δημοφιλή μέθοδο DFT που χρησιμοποιείται στην πράξη. Οι μέθοδοι αυτές ενσωματώνουν ένα μέρος της ενέργειας ανταλλαγής από τη θεωρία Hartree-Fock με την υπόλοιπη ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης από άλλες πηγές (ab initio ή εμπειρική). Η ακριβής συνάρτηση ενέργειας ανταλλαγής εκφράζεται με όρους τροχιακών Kohn-Sham και όχι με πυκνότητα, οπότε ονομάζεται συναρτησιακή πυκνότητα. Μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες εκδόσεις είναι η B3LYP:

$$E_{xc} = (1-\alpha_0)E_x(LDA) + \alpha_0 E_x(HF) + \alpha_x E_x(B88_x) + \alpha_c E_c(LYP88_c) + (1-\alpha_c)E_c(VWN80_c), \quad (3.14)$$

Όπου $\alpha_0 = 0.2$,

$\alpha_x = 0.72$ και

$\alpha_c = 0.81$

Ο σκοπός που συμπεριλαμβάνεται αυτή η πολύπλοκη μαθηματική συνάρτηση (συναρτησιακή) είναι να υποδηλώσει την υβριδική φύση των μαθηματικών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διάφορες προσεγγίσεις - τοπικής πυκνότητας (LDA), Hartree-Fock (HF), Becke-1988 (B88), Lee-Yang-Parr 1988 (LYP88) και Vosko, Wilks, Nusair 1980 (VWN80) αποτελούν μέρος αυτού του υβριδικού συναρτησιακού. Το x αναφέρεται στον προσδιορισμό της ανταλλαγής ηλεκτρονίων ενώ το c αναφέρεται στον προσδιορισμό της συσχέτισης ηλεκτρονίων. Από αυτές τις μεθόδους, η συναρτησιακή B3LYP θεωρείται ότι είναι το «βιομηχανικό πρότυπο» από άποψη πρακτικής εφαρμογής [126].

3.1.5 Σύνολα Βάσης

Ένα σύνολο βάσης στη θεωρητική και υπολογιστική χημεία είναι ένα σύνολο συναρτήσεων (ονομάζονται και συναρτήσεις βάσης), οι οποίες συνδυάζονται σε γραμμικούς συνδυασμούς- ως μέρος δηλαδή ενός κβαντικού χημικού υπολογισμού- για τη δημιουργία μοριακών τροχιακών. Για λόγους ευκολίας αυτού του είδους οι συναρτήσεις είναι συνήθως ατομικές τροχίες επικεντρωμένες σε άτομα, αλλά θεωρητικά είναι δυνατόν να είναι οποιαδήποτε συνάρτηση. Προκειμένου να περιγραφούν οι ηλεκτρονικές καταστάσεις των μορίων, κατασκευάζονται κυματοσυναρτήσεις γ για τις ηλεκτρονικές καταστάσεις χρησιμοποιώντας μοριακά τροχιακά. Αυτού του είδους οι κυματοσυναρτήσεις είναι κατά προσέγγιση λύσεις στην εξίσωση Schrödinger. Μαθηματικές συναρτήσεις για μια μοριακή τροχιά, οι οποίες αποτελούν γραμμικό συνδυασμό άλλων συναρτήσεων, ονομάζονται συναρτήσεις βάσης, καθώς παρέχουν τη βάση εκπροσώπησης των μοριακών τροχιακών.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k \varphi_{\mu} \quad (3.15)$$

Όπου

k = ο συνολικός αριθμός συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για το γραμμικό συνδυασμό και

μ = ο αριθμός των συναρτήσεων φ_{μ} , που θα δώσουν το γραμμικό συνδυασμό και μπορεί να πάρει τιμές από 1 έως k .

Η ακρίβεια ενός υπολογισμού στο πλαίσιο της μεθόδου αυτοσυνεπούς πεδίου- (Self Consistent Field, SCF) -Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)- Μοριακών τροχιακών (Molecular Orbitals, MO) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του πιο κατάλληλου συνόλου συναρτήσεων βάσης. Για το λόγο αυτό, επιλέγονται συναρτήσεις οι οποίες δείχνουν σωστή συμπεριφορά τόσο κοντά όσο και μακριά από τους πυρήνες και που οδηγούν σε ολοκληρώματα τα οποία μπορούν να υπολογισθούν και εν τέλει το σύνολο βάσης δεν θα πρέπει να είναι μεγάλο, προκειμένου να περιορίζεται ο αριθμός των ολοκληρωμάτων και κυρίως ο χρόνος εκτέλεσης των υπολογισμών. Ενδεχομένως το πρόβλημα επιλογής συνόλου βάσης στους υπολογισμούς SCF να ήταν δυνατό να

λυθεί με ευκολία χάρη στη χρήση ενός πλήρους συνόλου συναρτήσεων βάσης, ωστόσο ένα τέτοιου είδους σύνολο βάσης καθιστά τον υπολογισμό αδύνατο.

Οι συναρτήσεις είναι δυνατόν να διακριθούν σε πρωταρχικές (primitives) συναρτήσεις και σε συμπυκνωμένες (contracted), δηλαδή διάφοροι συνδυασμοί πρωταρχικών. Στους μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται δύο τύποι πρωταρχικών συναρτήσεων βάσης, τα τροχιακά τύπου Slater και τα τροχιακά τύπου Gauss. Οι συναρτήσεις αυτές περιγράφουν τα ατομικά τροχιακά, ορίζουν επί της ουσίας το χώρο στον οποίο είναι δυνατόν να κινηθεί ένα ηλεκτρόνιο. Κατά σύμβαση, έχουν ονομαστεί συναρτήσεις βάσης [127].

Οι συναρτήσεις τύπου Slater STO είναι εκθετικές και έχουν την ακόλουθη μορφή:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \delta, \zeta) = N_{n\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.16)$$

Όπου:

Z = ο εκθέτης του τροχιακού και

Y_{lm} = η σφαιρική αρμονική

Οι συναρτήσεις αυτές περιγράφουν επιτυχώς τις ατομικές κυματοσυναρτήσεις, τόσο στο χώρο κοντά στον πυρήνα, όσο και μακριά. Ωστόσο, εισάγουν σημαντικές δυσκολίες κατά τον υπολογισμό των πολυκεντρικών διηλεκτρονικών ολοκληρωμάτων. Η χρήση τους περιορίζεται στα άτομα, στα διατομικά μόρια και στα πολυατομικά γραμμικά μόρια.

Ο έτερος τύπος πρωταρχικών συναρτήσεων είναι οι συναρτήσεις τύπου Gauss, GTO, οι οποίες επί τω πλείστον χρησιμοποιούνται σε ab initio υπολογισμούς. Τα GTO χρησιμοποιούνται συνήθως με την καρτεσιανή τους μορφή:

$$\chi_{nlm}(x, y, z, \zeta) = N_n x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \quad (3.17)$$

Όπου:

n, l, m = θετικοί ακέραιοι αριθμοί με βάση τις τιμές των οποίων χαρακτηρίζονται τα GTO.

Ένα βασικό μειονέκτημά τους είναι η μη ικανοποιητική συμπεριφορά τους στο χώρο κοντά στον πυρήνα και σε χώρους μακριά από αυτόν. Έτσι, θα χρειαστεί να

χρησιμοποιηθούν περισσότερα τροχιακά GTO απ' ότι συναρτήσεις STO για την επίτευξη της ίδιας ακρίβειας.

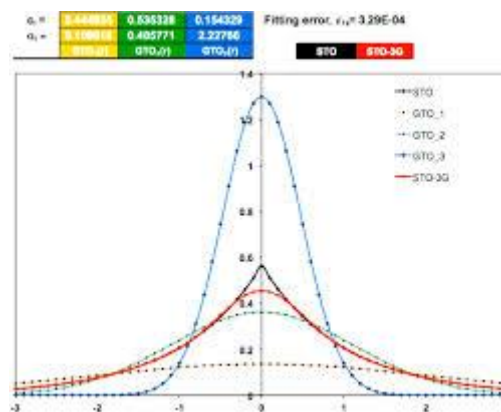
Εάν γίνει προσπάθεια σύγκρισης των δύο τύπων συναρτήσεων (GTO και STO) καθίσταται σαφές ότι η διαφορά τους βρίσκεται στον εκθετικό όρο, ή διαφορετικά στην εξάρτηση των συναρτήσεων από συντεταγμένες $\vec{r}$ του ηλεκτρονίου. Η διαφορά αυτή γίνεται εντονότερη για τιμές του $\vec{r}$: $\vec{r} \rightarrow 0$ και $\vec{r}$ μεγάλο, για περιοχές πολύ κοντά στον πυρήνα και πολύ μακριά από αυτόν.

Συγκεκριμένα:

- Για $\vec{r} \rightarrow 0$, η παράγωγος της συνάρτησης τύπου Slater ως προς το $\vec{r}$ είναι μη μηδενική, ενώ η παράγωγος της συνάρτησης τύπου Gauss ως προς το $\vec{r}$ είναι μηδενική και
- Για τιμές του $\vec{r}$ πολύ μεγάλες, η συνάρτηση τύπου Gauss μειώνεται πολύ και απότομα σε σχέση με τη συνάρτηση τύπου Slater.

Σε έναν υπολογισμό της κυματοσυνάρτησης ενός συστήματος η χρήση συναρτήσεων τύπου Slater θα προσφέρει καλύτερη περιγραφή των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μοριακών τροχιακών $\Psi_i(\vec{r})$ σε σχέση με τις συναρτήσεις Gauss. Παράλληλα, ο αριθμός των συναρτήσεων τύπου Slater που θα χρησιμοποιηθούν θα είναι μικρότερες από τον αριθμό συναρτήσεων Gauss που θα απαιτούνταν για την παραγωγή συγκρίσιμων αποτελεσμάτων. Πρέπει, ωστόσο, να αναφερθεί ότι ο υπολογισμός των συναρτήσεων τύπου Gauss είναι πολύ πιο γρήγορος από έναν υπολογισμό τύπου Slater.

Τελικά ισχύει ότι παρότι οι συναρτήσεις τύπου Gauss μπορούν να υπολογισθούν πιο εύκολα και πιο αποτελεσματικά, δε μπορούν να αποδώσουν με το βέλτιστο τρόπο τα χαρακτηριστικά των μοριακών τροχιακών. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα, προτάθηκε η χρήση ενός συνόλου τέτοιων συναρτήσεων



Εικόνα 3.1: Σύγκριση συναρτήσεων τύπου Slater και Gauss

Πρακτικά, όλοι οι *ab initio* υπολογισμοί οι οποίοι εκτελούνται σήμερα χρησιμοποιούν σύνολα βάσης τα οποία αποτελούνται από γραμμικούς συνδυασμούς συναρτήσεων τύπου Gauss (GTOs) ή συναρτήσεις τύπου Gauss (Contracted Gaussian Type Orbitals, CGTOs)

Στην σύγχρονη υπολογιστική χημεία, οι κβαντικοί χημικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται γενικά με ένα πεπερασμένο σύνολο βάσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι κυματοσυναρτήσεις που λαμβάνονται υπ όψη, παρουσιάζονται όλες ως ανύσματα, των οποίων οι συνιστώσες ανταποκρίνονται με τις αντίστοιχες σε ένα γραμμικό συνδυασμό λειτουργιών βάσης στο σύνολο βάσης που χρησιμοποιείται. Οι τελεστές σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζονται ως μήτρες σε αυτή την πεπερασμένη βάση. Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιες χαρακτηριστικές κατηγορίες συνόλων βάσης.

3.1.5.1.Ελάχιστα Σύνολα Βάσης

Από τα πιο χρησιμοποιημένα και μελετημένα σύνολα βάσεις που έχουν δημιουργηθεί είναι το STO-3G. Σ' αυτό κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσεις αναπτύσσεται σαν συνδυασμός τριών γκαουσιανών συναρτήσεων, όπου οι τιμές των εκθετών των γκαουσιανών και ο γραμμικός συντελεστής έχουν καθοριστεί με βάση την καλύτερη προσαρμογή (fitting) των γκαουσιανών συναρτήσεων πάνω στην STO.

3.1.5.2.Σύνολα βάσης τύπου split valence

Εάν ο στόχος είναι η στοιβάδα σθένους, δίνοντας παράλληλα μεγαλύτερη ευκαμψία σε ένα σύνολο βάσης STO-NG, είναι δυνατόν να διακριθούν τα τροχιακά της στοιβάδας αυτής σε “εσωτερικά” και “εξωτερικά” και να επιτραπούν σε αυτά να μεταβάλλονται ανεξάρτητα στους υπολογισμούς. Πρόκειται για τα σύνολα βάσης “διαχωρισμένης στοιβάδας σθένους (split valence basis sets)”. Τα σύνολα αυτά έχουν γενικό τύπο STO, N-MPG *όπου τα N, m, n παρέχουν τον αριθμό των GTO που προσομοιάζουν τα τροχιακά των εσωτερικών στοιβάδων, τα “εσωτερικά” τροχιακά της στοιβάδας σθένους και τα “εξωτερικά” τροχιακά της ίδιας στοιβάδας, αντίστοιχα. Για παράδειγμα, το 3G σημαίνει ότι κάθε STO αντιπροσωπεύεται από έναν γραμμικό συνδυασμό τριών πρωταρχικών Gaussian συναρτήσεων.

3.1.5.3. Σύνολα βάσης Pople

Ο συμβολισμός για τα σύνολα βάσης διαχωρισμού- σθένους που προκύπτει από την ομάδα του John Pople, είναι συνήθως X-YZg. Στην περίπτωση αυτή, το X αντιπροσωπεύει τον αριθμό των πρωταρχικών Gaussian που απαρτίζουν κάθε πυρηνική λειτουργία βάσης ατομικού τροχιακού. Τα Y και Z δείχνουν ότι τα τροχιακά σθένους αποτελούνται το καθένα από δύο συναρτήσεις βάσης, το πρώτο από ένα γραμμικό συνδυασμό Y πρωταρχικών συναρτήσεων Gaussian, ενώ το δεύτερο από ένα συνδυασμό των Z. Στην περίπτωση αυτή, η παρουσία των δύο αριθμών μετά τις παύλες, σημαίνει ότι αυτό το σύνολο βάσης διαχωρισμού-σθένους διπλού ζήτα. Επίσης, χρησιμοποιούνται σύνολα βάσης διαχωρισμού-σθένους τριπλού- και τετραπλού- ζήτα, και συμβολίζονται ως X-YZWg, X-YZWWg, κλπ.

Κάποια χαρακτηριστικά σύνολα βάσης είναι τα 3-21G, 3-21G*, 3-21+G - , 3-21+G*, 4-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G 6-31G*, 6-31+G* 6-31G(3df, 3pd) κ.τ.λ. [128].

3.2. Μοριακή Δυναμική

3.2.1.Εισαγωγή

Οι υπολογιστικές μέθοδοι προσομοίωσης επιτρέπουν τη μελέτη των συστημάτων και προβλέπουν τις ιδιότητές τους διαμέσου χρήσης τεχνικών που θεωρούνται μικρές αναπαραγωγές του μακροσκοπικού συστήματος με εύχρηστο αριθμό ατόμων ή μορίων. Μια προσομοίωση είναι δυνατόν να δημιουργήσει αντιπροσωπευτικές διαμορφώσεις με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ακριβείς τιμές δομικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων με μια εφικτή ποσότητα υπολογισμών. Οι τεχνικές προσομοιώσεων επιτρέπουν ταυτόχρονα μία χρονοεξαρτημένη συμπεριφορά καθορισμού των ατομικών και μοριακών συστημάτων, παρέχοντας μια λεπτομερή εικόνα με την οποία ένα σύστημα μεταβάλλεται από μια διαμόρφωση στην άλλη. Οι δύο πιο κοινές τεχνικές μοριακής προσομοίωσης είναι η Monte Carlo και η Μοριακή Δυναμική.

Η μέθοδος Monte Carlo χρησιμοποιεί τυχαίους αριθμούς προκειμένου να πετύχει μια διαφορετική προσέγγιση στην επίλυση ολοκληρωμάτων. Στην ουσία, δηλαδή, αποποιείται της πραγματικής έννοιας του χρόνου όπου σ' αυτή την περίπτωση ορίζεται από τις διαδοχικές καταστάσεις από τις οποίες διέρχεται το σύστημα. Γι' αυτό, άλλωστε και χαρακτηρίζεται ως μία στοχαστική μέθοδος.

Από τη άλλη μεριά, με τη μοριακή δυναμική είναι δυνατόν να παρακολουθηθεί η φυσική χρονική εξέλιξη ενός συστήματος, όπως ακριβώς συμβαίνει και με την πειραματική διαδικασία. Σε ένα πείραμα πραγματοποιούνται μετρήσεις ενός φυσικού μεγέθους σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα σφάλματα των μετρήσεων και στις δύο περιπτώσεις περιορίζονται από την ακρίβεια των μετρήσεων και το μεγάλο αριθμό μετρήσεων[129]. Το μόνο σημείο στο οποίο υπεισέρχεται ο παράγοντας της τυχαιότητας στη μέθοδο αυτή είναι η αρχική επιλογή κατανομής των θέσεων και των ταχυτήτων των ατόμων.

Στη μοριακή Δυναμική, οι επιτυχείς διαμορφώσεις του συστήματος δημιουργούνται ενσωματώνοντας του νόμους κίνησης του Νεύτωνα. Το αποτέλεσμα είναι μια πορεία η οποία καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο οι θέσεις και οι ταχύτητες των ατόμων ποικίλλουν με το χρόνο. Η πορεία παρατηρείται επιλύοντας τις

διαφορικές εξισώσεις οι οποίες ενσωματώνονται στο δεύτερο νόμο του Newton, ($F=ma$).

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{xi}}{m_i} \quad (3.18)$$

Η εξίσωση περιγράφει την κίνηση ενός σωματιδίου μάζας m_i μαζί με μια συντεταγμένη(x_i) με την F_{xi} να είναι η δύναμη του σωματιδίου σε αυτή την κατεύθυνση.

Η πρώτη προσομοίωση μοριακής δυναμικής ενός συστήματος συμπεκνωμένης φάσης εκτελέστηκε από τους Alder και Wainwright το έτος 1957 [130], χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο σκληρών σφαιρών. Στο μοντέλο αυτό, οι σφαίρες κινούνταν με σταθερή ταχύτητα σε ευθείες γραμμές ανάμεσα στις συγκρούσεις, οι οποίες ήταν τέλεια ελαστικές και συνέβαιναν όταν ο διαχωρισμός ανάμεσα στα κέντρα των σφαιρών ισούταν με τη διάμετρο των σφαιρών.

Σε πιο ρεαλιστικά μοντέλα ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, η δύναμη κάθε σωματιδίου θα μεταβληθεί όταν το σωματίδιο μεταβάλλει τη θέση του, ή στην περίπτωση που κάποιο από τα άλλα σωματίδια με τα οποία αλληλεπιδρά μεταβάλλει τη θέση του. Η πρώτη προσομοίωση η οποία χρησιμοποίησε συνεχή δυναμικά ήταν εκείνη του υγρού αργού (Ar) από τον Rahman το έτος 1974 [131], ο οποίος ήταν και ο πρώτος ο οποίος πραγματοποίησε την πρώτη προσομοίωση μοριακού υγρού (νερού) [132] και δημιούργησε κάθε σημαντική συνεισφορά στη μοριακή δυναμική. Κάτω υπό την επιρροή συνεχούς δυναμικού οι κινήσεις των σωματιδίων είναι συζευγμένες, επιλύοντας κατά αυτόν τον τρόπο οποιοδήποτε πρόβλημα πολλών σωμάτων, το οποίο δεν ήταν δυνατόν να επιλυθεί αναλυτικά. Κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις, οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώνονται χρησιμοποιώντας μία μέθοδο πεπερασμένων διαφορών[133].

Η προσομοίωση της μοριακής δυναμικής είναι μια τεχνική για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων ισορροπίας και μεταφοράς ενός κλασσικού συστήματος πολλών σωμάτων. Στο πλαίσιο αυτό, η λέξη κλασσική σημαίνει ότι η πυρηνική κίνηση των συστατικών σωματιδίων υπακούει στους νόμους της κλασσικής μηχανικής. Πρόκειται για μια εξαιρετική προσέγγιση για ένα ευρύ φάσμα υλικών.

Η έννοια της μεθόδου MD είναι απλή και λογική. Η κίνηση των μορίων καθορίζεται γενικά από τις εξισώσεις κίνησης της κλασσικής θεωρίας του Newton (3.18). Στις προσομοιώσεις MD, η κίνηση σωματιδίων προσομοιώνεται υπολογιστικά

σύμφωνα με τις εξισώσεις κίνησης. Αν ένα μόριο κινείται μόνο σε ένα κλασσικό επίπεδο μηχανικής, οι μαθηματικοί υπολογισμοί είναι σχετικά απλοί, ωστόσο μια τέτοια μαθηματική ανάλυση θα ήταν ανέφικτη, δεδομένου του ότι σε ένα πραγματικό σύστημα τα μόρια είναι πολυάριθμα και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Όμως, είναι ευκόλως εννοούμενο ότι η διαδικασία στο σύνολό της είναι αρκετά χρονοβόρα από άποψη υπολογισμών γι' αυτό και στην πορεία των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής αναπτύχθηκαν αρκετοί αλγόριθμοι, οι οποίοι διευκόλυναν τους υπολογισμούς εξοικονομώντας χρόνο και επιτρέποντας παράλληλα την ακριβή ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης.

i) Αλγόριθμος Verlet: Εάν οι όροι ταχύτητας δεν απαιτούν προσδιορισμό της μοριακής θέσης στο επόμενο χρονικό βήμα, τότε αυτή η μέθοδος ονομάζεται "Verlet."

(ii) Αλγόριθμος ταχύτητας Verlet: Σε ορισμένες περιπτώσεις ένα σύστημα είναι δυνατόν να χρησιμοποιεί τις θέσεις και τις ταχύτητες ταυτόχρονα, αλλά το πιο επιθυμητό είναι να διατηρείται η θερμοκρασία του συστήματος σταθερή. Αν και η τρέχουσα θέση και η ταχύτητα του σωματιδίου απαιτούνται για την αξιολόγηση της θέσης του σωματιδίου στο επόμενο βήμα, τότε αυτό το σύστημα είναι γνωστό ως μέθοδος ταχύτητας Verlet.

(iii) Μέθοδος Leapfrog: Η μέθοδος αυτή προκύπτει από την αξιολόγηση των θέσεων και δυνάμεων αρχικά και στη συνέχεια των ταχυτήτων, χρησιμοποιώντας χρονικά βήματα με τρόπο υπερπήδησης. Αυτή η μέθοδος είναι επίσης ένα σημαντικά ανώτερο σύστημα όσον αφορά στη σταθερότητα και στην ακρίβεια, σε σύγκριση με τον αλγόριθμο Verlet ταχύτητας.

Η μέθοδος Μοριακής Δυναμικής είναι εφαρμόσιμη στα φυσικά φαινόμενα τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία, αλλά και σε εκείνα που δε βρίσκονται, καθιστώντας τη ένα αρκετά ισχυρό εργαλείο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση πολλών φυσικών φαινομένων [134].

Η κύρια διαδικασία για τη διεξαγωγή της προσομοίωσης MD χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Verlet ταχύτητας εμφανίζεται στα ακόλουθα βήματα:

(i) Καθορίζει την αρχική θέση και την ταχύτητα όλων των μορίων.

(ii) Υπολογίζει τις δυνάμεις που δρουν στα μόρια.

(iii) Αξιολογεί τις θέσεις όλων των μορίων μέχρι το επόμενο βήμα

(iv) Αξιολογεί τις ταχύτητες όλων των μορίων στο επόμενο βήμα.

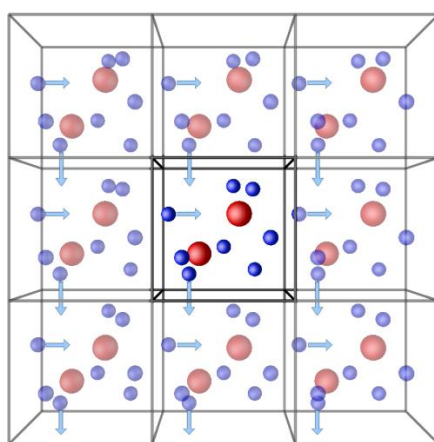
(v) Επαναλαμβάνει τις διαδικασίες από το βήμα 2.

Όπως συμβαίνει και σε ένα πραγματικό πείραμα, έτσι και στη Μοριακή Δυναμική ακολουθείται μια σειρά παραμέτρων οι οποίες θα πρέπει να εισαχθούν. Όσον αφορά στις υάλους, που είναι και το ζητούμενο της εν λόγω διδακτορικής διατριβής, προεπιλέγεται ένας αριθμός σωματιδίων ανάλογα με τη σύσταση των υάλων. Ο αριθμός αυτός των σωματιδίων καθορίζει το μέγεθος του κελιού προσομοίωσης, ενώ ταυτόχρονα εισάγονται και οι άλλες παράμετροι, δηλαδή η πυκνότητα, τα φορτία και τα σθένη των ατόμων [135].

Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι για την επιτυχή προσομοίωση ενός υαλώδους συστήματος είναι αναγκαία πρωτίστως η απότομη ψύξη του συστήματος από μια υψηλή θερμοκρασία σε μια χαμηλή, αλλά και η επίλυση εξισώσεων κίνησης των ατόμων σε ένα άπειρο μη περιοδικό σύστημα, τα οποία καθώς θα μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος θα πρέπει να καταλήξουν στη δημιουργία μιας άμορφης ή κρυσταλλικής δομής, όπως εμφανίζεται πειραματικά στην φύση. Έτσι θεωρώντας ότι η κίνηση των ατόμων, ως κλασσικά σωματίδια, είναι ικανή να εξηγήσει την ατομική δομή των υλικών, τότε αρκεί η παρατήρηση της θέσης των ατόμων στον χρόνο καθώς αυτά ψύχονται και επανατοποθετούνται ακολουθώντας μια πορεία προς την ελάχιστη ενέργεια και τη μέγιστη εντροπία.

Στην περίπτωση προσομοίωσης υάλων, η αρχική κυψελίδα (κουτί) που επιλέγεται περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό ατόμων εσωκλειόμενων σ' έναν αρχικό περιορισμένο όγκο και αναπαριστά σε πραγματικό χρόνο την ψύξη των ατόμων. Ωστόσο, σε αυτό τα πλαίσιο υπεισέρχονται δύο προβληματισμοί: ο μεν αφορά στην έκταση των ατόμων, αφού σε ένα στερεό υλικό είναι άπειρη και ο δε στα άτομα γειτνίασης της κυψελίδας, τα οποία δεν υπάρχουν προς όλες τις κατευθύνσεις. Όμως, οι προβληματισμοί αυτοί επιλύονται επιτρέποντας τη κυψελίδα να επαναλαμβάνεται στον χώρο, σαν μοναδιαία κυψελίδα σε κρύσταλλο Bravais, καθορίζοντας ένα άπειρο σύστημα, αφού η περιοδική επανάληψή της μπορεί να γεμίσει ολόκληρο τον χώρο με τον αρχικό σχηματισμό και τα αντίγραφά του. Αυτό σημαίνει ότι αν ένα άτομο βρίσκεται σε κάποια θέση $\mathbf{r}$ μέσα στον αρχικό περιορισμένο όγκο τότε αυτό

αντιπροσωπεύει ένα άπειρο σύνολο από άτομα, τα οποία είναι περιοδικές εικόνες του. Αυτό σημαίνει για παράδειγμα ότι όταν ένα άτομο εγκαταλείπει το «κουτί» από το δεξιό όριό του, τότε αυτό μπορεί να ταυτοποιηθεί με ένα άλλο άτομο που εισέρχεται στο «κουτί» από το αριστερό όριο του «κουτιού». Το σύστημα που παράγεται με αυτόν τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει άπειρο μέγεθος και άπειρο αριθμό ατόμων. Επομένως ενώ προσομοιώνεται ένα πεπερασμένο σύνολο ατόμων μέσα σ' ένα αρχικό κουτί στην πραγματικότητα είναι σαν να προσομοιώνεται ένα άπειρο σύστημα που καταλαμβάνει όλο τον χώρο άρα είναι πιο κοντά σε ένα ρεαλιστικό σύστημα.



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση των περιοδικών συνοριακών συνθηκών («κουτί») [136].

Εν συνεχεία επιλέγεται το κατάλληλο δυναμικό στο οποίο υπακούουν τα άτομα, καθώς και οι συνθήκες που θα επικρατήσουν κατά τη διάρκεια του πειράματος, όπως π.χ. η θερμοκρασία, η πίεση, ο όγκος κλπ. Σε κάθε περίπτωση το αποτέλεσμα που προκύπτει σε συνέχεια των παραπάνω βημάτων, ελέγχεται για την εγκυρότητά του και αναλύεται ανάλογα με τις απαιτήσεις του εκάστοτε χρήστη.

3.2.2.Επιλογή Δυναμικού- Δυναμικό Lennard- Jones

Στις προσομοιώσεις σχηματισμού υαλωδών συστημάτων, τα δύο δυναμικά που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι τα α) Lennard-Jones (LJ) (1924) και β) Born-Mayer-Huggins (BHM) [137]. Μεταξύ άλλων παραγόντων, το ενδοατομικό δυναμικό παίζει βασικό ρόλο στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Αν και υπάρχουν πολλά

κατάλληλα δυναμικά για πυριτικές υάλους, δυναμικά τα οποία είναι ικανά να προσομοιάζουν βορικές, αλουμινικές και φωσφορικές υάλους είναι περιορισμένα [138].

Τα δύο παραπάνω δυναμικά αφορούν στην αλληλεπίδραση δύο σωμάτων και για τους υπολογισμούς της μοριακής δυναμικής της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε το δυναμικό Lennard-Jones. Το δυναμικό αυτό αποτελεί από τα πιο διαδεδομένα διαμοριακά δυναμικά στις προσομοιώσεις πολλών σωμάτων και έχει την εξής μορφή:

$$v_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right) \quad (3.19)$$

Όπου:

ε = το βάθος του δυναμικού πηγαδιού,

σ = είναι η (πεπερασμένη) απόσταση στην οποία το δυναμικό είναι μηδέν και

r = η απόσταση μεταξύ ενός σωματιδίου από οποιοδήποτε άλλο

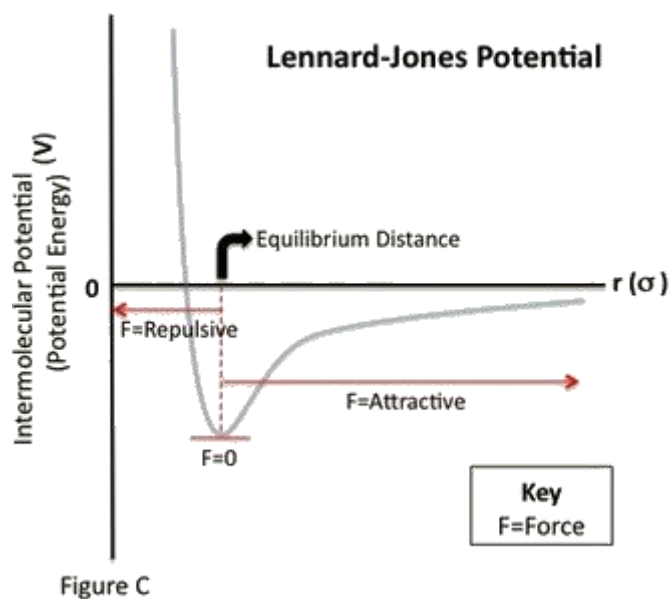
Οι παράμετροι ε και σ είναι σημαντικοί αφού περιγράφουν την ένταση και τον τρόπο της αλληλεπίδρασης κι επομένως τις ιδιότητες ενός υγρού ή στερεού.

Το δυναμικό LJ $r^{-12}r^{-6}$ προτάθηκε το 1925 από τον John Lennard-Jones προκειμένου να περιγράψει τη συνεκτική ενέργεια τους κρυστάλλους ευγενών αερίων, όπως το αργό και στη συνέχεια τροποποιήθηκε ο νέος τύπος αυτού (12-6) το έτος 1931 και πάλι από τον John Lennard-Jones στο πανεπιστήμιο του Bristol [139].

Μέχρι και τα τέλη του 20ου αιώνα, το δυναμικό LJ 12-6 είχε ήδη επιτύχει μια πάρα πολύ σημαντική κατάσταση σε κλασικές προσομοιώσεις: ήταν (και χρησιμοποιείται) για να περιγράψει άτομα, μόρια, πρότυπα χονδροειδών πρωτεϊνών και σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια όπως νανο-κολλοειδή [140].

Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ευγενών αερίων οφείλονται σε προσωρινά δίπολα που δημιουργούνται από διακυμάνσεις του νέφους ηλεκτρονίων, ενώ οι απωθητικές αλληλεπιδράσεις οφείλονται στην επικάλυψη των νεφών ηλεκτρονίων (απαγορευτική αρχή Pauli), η οποία ωθεί τα ηλεκτρόνια σε καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας. Ο όρος έλξης υποτίθεται ότι αποσυντίθεται με την απόσταση ως αντίστροφη έκκτη δύναμη (αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου) και ο

απωθητικός όρος υποτίθεται ότι καταστρέφεται ταχύτερα (αντίστροφη δωδέκατη δύναμη). Το άθροισμα των απωθητικών και ελκυστικών όρων παρουσιάζεται στην εικόνα 3.3, με τον όρο άπωσης να κυριαρχεί σε μικρές αποστάσεις και τον ελκτικό όρο να κυριαρχεί σε μεγάλες. Στο κάτω μέρος του δυναμικού φρέατος, οι δυνάμεις που οφείλονται στις ελκτικές και απωθητικές δυνάμεις είναι ακριβώς ισορροπημένες, έτσι ώστε αυτή να είναι η διατομομική απόσταση στα 0 K. Η ενέργεια του δεσμού δίνεται από τη διαφορά μεταξύ του πυθμένα του φρέατος και της ενέργειας δεσμού στο άπειρο. Η καμπυλότητα στον πυθμένα του φρέατος καθορίζει τη συχνότητα δόνησης του μορίου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα άτομα δονούνται με μια κατεύθυνση μπροστά και πίσω, με αποτέλεσμα η ασυμμετρία της καμπύλης οδηγεί σε θερμική επέκταση. Οι παράμετροι του LJ γενικά προσδιορίζονται από δεδομένα αέριας φάσης, αλλά έχει βρεθεί ότι είναι εξίσου αξιόπιστα για τη μοντελοποίηση της στερεάς κατάστασης ευγενών αερίων [141].



Εικόνα 3.3: Το Δυναμικό Lennard- Jones

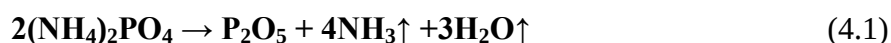
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Παρασκευή υάλων στο σύστημα $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Για την παρασκευή των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια ως αρχικές πρώτες ύλες:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MB= 132.06 g/mol, σκόνη καθαρότητας 98% από την εταιρεία Sigma- Aldrich.
- Οξείδιο του Σιδήρου III (ή Τριοξείδιο του Σιδήρου), MB= 159,69 g/mol, σκόνη καθαρότητας 96% από την εταιρεία Sigma- Aldrich.

Για την παρασκευή των υάλων έγιναν υπολογισμοί με βάση τον γενικό τύπο $x\text{Fe}_2\text{O}_3(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, όπου x είναι η ονομαστική ποσότητα σε mol για κάθε οξείδιο. Στο επόμενο στάδιο, έγινε η ζύγιση των πρώτων υλών, που πραγματοποιήθηκε σε αναλυτικό ζυγό ($\pm 0,0001$ g) Kern-770. Στη συνέχεια οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν σε γουδί πορσελάνης ή αχάτη, όπου αναμείχθηκαν και ομογενοποιήθηκαν. Η διαδικασία περιελάμβανε προσεκτική λειοτρίβηση, για αρκετά λεπτά, ώστε να προκύψει ένα ομοιογενές μείγμα. Το μείγμα τοποθετήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο της εταιρείας Termolab, για μία ώρα στους 500°C προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό και η αμμωνία από το όξινο φωσφορικό αμμώνιο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η απομάκρυνση της αμμωνίας κρίθηκε απαραίτητη ώστε να προστατευτεί το χωνευτήρι της πλατίνας από τη διάβρωση, καθώς η απευθείας θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 950°C παράγει H_2 που την καταστρέφει. Η προθέρμανση στους 500°C οδηγεί στην απομάκρυνση της NH_3 από τις πρώτες ύλες του χωνευτηρίου χωρίς να προηγηθεί διάσπαση. Επιπλέον με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται και η τάση του φωσφόρου για εξάχνωση στο δεύτερο στάδιο. Στη συνέχεια τα μείγματα τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια κράματος ροδίου- πλατίνας και εισήχθησαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για τήξη για διάφορους χρόνους σε συνάρτηση με την κάθε σύσταση. Συγκεκριμένα ο χρόνος παραμονής στο φούρνο ήταν από 1 έως 3 ώρες, η δε τήξη των αρχικών μειγμάτων έγινε σε θερμοκρασίες

μεταξύ 1130°C και 1300°C. Η ψύξη των τηγμάτων επιτεύχθηκε με απλή συμπίεση του υγρού μεταξύ δύο λείων μεταλλικών πλακών από ορείχαλκο (splat-cooling-Εικ. 4.1). Η ταχεία διάδοση θερμότητας μέσω της επαφής του τηγματος με ένα υλικό υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και ανθεκτικότητας στην διαβρωτική ικανότητα του υγρού, οδηγεί στην παρασκευή επίπεδων κομματιών υάλου πάχους λίγων χιλιοστών. Η ταχύτητα ψύξης που επιτεύχθηκε με τον τρόπο αυτό είναι της τάξης των 10^3 - 10^4 °C/s.



Εικόνα 4.1: Μεταλλικές πλάκες ορείχαλκου για την ψύξη τηγμάτων (αριστερά) – Τήξη με τη διαδικασία splat-cooling. (10^3 - 10^4 °C/s)

Με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, παρασκευάστηκαν οι ύαλοι των οποίων η σύσταση και οι λεπτομέρειες παρασκευής αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 4.1: Συστάσεις των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) και συνθήκες παρασκευής

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΟΝΟΜΑΣΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (mol)	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ			
		ΞΗΡΑΝΣΗ (hours/ °C)	ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ	ΕΨΗΣΗ (hours/ °C)	ΑΝΟΠΤΗΣΗ (hours/ °C)
FeP1882	0.18Fe ₂ O ₃ 0.82 P ₂ O ₅	1/ 500	√	1/ 1180	1 / 400
FeP25-75	0.25Fe ₂ O ₃ 0.75 P ₂ O ₅	1/ 500	√		
FeP30-70	0.30Fe ₂ O ₃ 0.70 P ₂ O ₅	-	-	1/ 1130	-
FeP 33-67	0.33Fe ₂ O ₃ 0.67 P ₂ O ₅	2/ 500	√	2/ 1300	-
FeP 35-65	0.35Fe ₂ O ₃ 0.65 P ₂ O ₅	-	-	1/ 1300	-
FeP 40-60 (a)	0.40Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	-	-	1/ 1180	-
FeP C40-60 (b) +	0.40Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	1/ 500	√ + 0.1539 g C	1/ 1200	-
FeP 40-60 (c)	0.40Fe ₂ O ₃ 0.60P ₂ O ₅	1/ 500	√	1/ 1200	-
FeP 45-65	0.45Fe ₂ O ₃ 0.65 P ₂ O ₅	1/ 500	√	2/ 1300	-
FeP 50-50	0.50Fe ₂ O ₃ 0.50 P ₂ O ₅	1.5/ 500	√	3/ 1300	-

4.2 Παρασκευή της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ με διαφορετικές ταχύτητες ψύξης

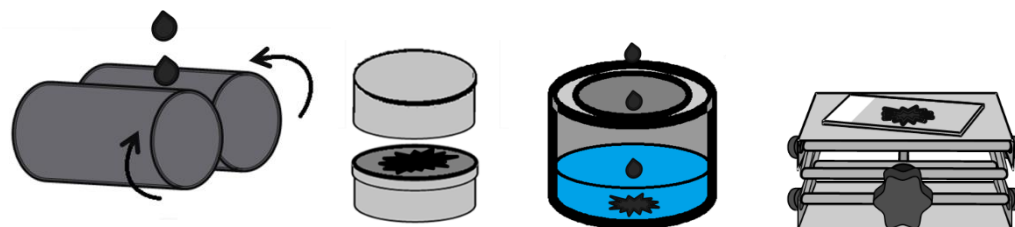
Σκοπός της παρασκευής των υάλων με στοιχειομετρία 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ είναι η μελέτη της δομής τους σε συνάρτηση με το βαθμό ψύξης που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε παρασκευή. Και σε αυτή την περίπτωση, για την παρασκευή των υάλων του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια ως αρχικές πρώτες ύλες:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, (NH₄)₂HPO₄, MB= 132.06 g/mol, σκόνη καθαρότητας 98% από τη Sigma- Aldrich.
- Οξείδιο του Σιδήρου III (ή Τριοξείδιο του Σιδήρου), MB= 159,69 g/mol, σκόνη καθαρότητας 96% από τη Sigma- Aldrich.

Η πειραματική διαδικασία και εδώ περιελάμβανε τη ζύγιση των πρώτων υλών σε αναλυτικό ζυγό της εταιρείας ($\pm 0,0001$ g) Kern-770, την ανάμειξή τους σε γουδί από αχάτη και την ξήρανση των πρώτων υλών σε χωνευτήρι πορσελάνης στους 500°C για απομάκρυνση της αμμωνίας. Μετά την ξήρανση και αφού οι πρώτες ύλες αναμείχθηκαν εκ νέου, τοποθετήθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της

εταιρείας Termolab. Η θερμοκρασία ήταν 1150 °C και ο χρόνος παραμονής ήταν μία ώρα. Η ψύξη του τήγματος επιτεύχθηκε με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:

- Υπερταχεία ψύξη τήγματος, ανάμεσα από δύο περιστρεφόμενους μεταλλικούς κυλίνδρους (μέθοδος Roller Quenching- Εικόνα 4.2, 4.3)
- Ταχεία ψύξη τήγματος, με απλή συμπίεση του τήγματος εντός δύο λείων μεταλλικών πλακών (splat-cooling-Εικ. 4.1, 4.2)
- Ψύξη τήγματος σε νερό (βυθίζεται το χωνευτήρι με το τήγμα σε νερό)
- Ψύξη τήγματος στον αέρα (αφήνεται το χωνευτήρι να κρυώσει στον αέρα)



Εικόνα 4.2:(Από αριστερά): Σχηματικά οι μέθοδοι ψύξης: twin Roller Quenching, Splat Quenching, Ψύξη σε νερό και στον αέρα (Water and Air Quenching)



Εικόνα 4.3: Συσκευή περιστρεφόμενων κυλίνδρων για την επίτευξη ταχείας ψύξης τηγμάτων (Μέθοδος Roller Quenching)

Με τις διαδικασίες που περιγράφηκαν παραπάνω, παρασκευάστηκαν υάλιοι στοιχειομετρίας $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους ψύξης. Οι συνθήκες παρασκευής των υάλων που παρασκευάστηκαν αναγράφονται στον πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2: Συνθήκες παρασκευής των υάλων σύστασης 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ με διαφορετικούς τρόπους ψύξης

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ		
	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ- ΧΡΟΝΟΣ ΤΗΞΗΣ (°C /Hours)	ΜΕΘΟΔΟΣ ΨΥΞΗΣ	ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΨΥΞΗΣ (°C/min)
FeP40-60-A	1150 / 1	Air	10
FeP40-60W	1150 / 1	Water	10 ²
FeP40-60-S	1150 / 1	Splat	10 ³
FeP40-60-R	1150 / 1	Roller	10 ⁵

4.3 Παρασκευή της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ με διαφορετικά ποσοστά Fe²⁺/Fe³⁺

Παρασκευάστηκαν υάλτοι στοιχειομετρίας 0.40Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅, με στόχο να κατανοηθεί ο ρόλος της του σθένους του σιδήρου στη συμπεριφορά των υάλων και την επίδραση της θερμοκρασίας παρασκευής και του ιστορικού τήξης.

Για το λόγο αυτό, στην εν λόγω ενότητα παρασκευάστηκαν υάλτοι σύστασης 0.40Fe₂O₃ 0.60P₂O₅ με διαφορετικούς χρόνους παραμονής καθώς και διαφορετική θερμοκρασία τήξης, προκειμένου να παραχθούν υάλτοι υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺).

Και σε αυτή την περίπτωση, για την παρασκευή των υάλων του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια ως αρχικές πρώτες ύλες:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, (NH₄)₂HPO₄, MB= 132.06 g/mol, σκόνη καθαρότητας 98% από τη Sigma- Aldrich.
- Οξείδιο του Σιδήρου III (ή Τριοξείδιο του Σιδήρου), MB= 159,69 g/mol, σκόνη καθαρότητας 96% από τη Sigma- Aldrich.

Η πειραματική διαδικασία και εδώ περιελάμβανε τη ζύγιση των πρώτων υλών σε αναλυτικό ζυγό της εταιρείας (±0,0001 g) Kern-770, την ανάμειξή τους σε γουδί από αχάτη και την ξήρανση των πρώτων υλών σε χωνευτήρι πορσελάνης στους 500°C για απομάκρυνση της αμμωνίας. Μετά την ξήρανση και αφού οι πρώτες ύλες αναμείχθηκαν εκ νέου, τοποθετήθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της

εταιρείας Termolab. Στο μεν πρώτο δείγμα (FeP40-60T₁) η θερμοκρασία ήταν στους 1150 °C και στο δεύτερο (FeP40-60T₂) στους 1450 °C, ενώ το διάστημα παραμονής ήταν για το πρώτο δείγμα μία ώρα και για το δεύτερο δύο ώρες αντίστοιχα. Η ψύξη των τηγμάτων επιτεύχθηκε με απλή συμπίεση του τήγματος εντός δύο λείων μεταλλικών πλακών από ορείχαλκο (splat-cooling-Εικ. 4.1).

Με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, παρασκευάστηκαν οι ύαλοι των οποίων η σύσταση και οι συνθήκες παρασκευής αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 4.3: Συστάσεις των υάλων 0.40 FeO/Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ και συνθήκες παρασκευής

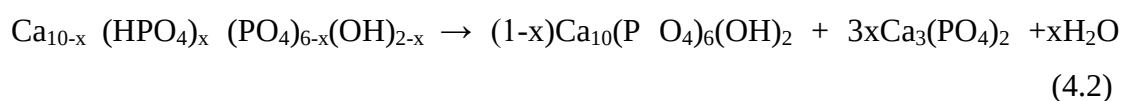
0.40 Fe₂O₃0.60 P₂O₅ mol			
ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ		
ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΞΗΡΑΝΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΤΗΞΗΣ
	(Hours/ °C)	ΤΗΞΗΣ	(Hours)
		(°C)	
FeP40-60T1	1 / 500	1150	1
FeP40-60T2	1 / 500	1450	2

4.4 Προσρόφηση Τρισθενούς Χρωμίου σε Υδροξυαπατίτη και μελέτη Υαλοποίησης- Σταθεροποίησης του Ρύπου

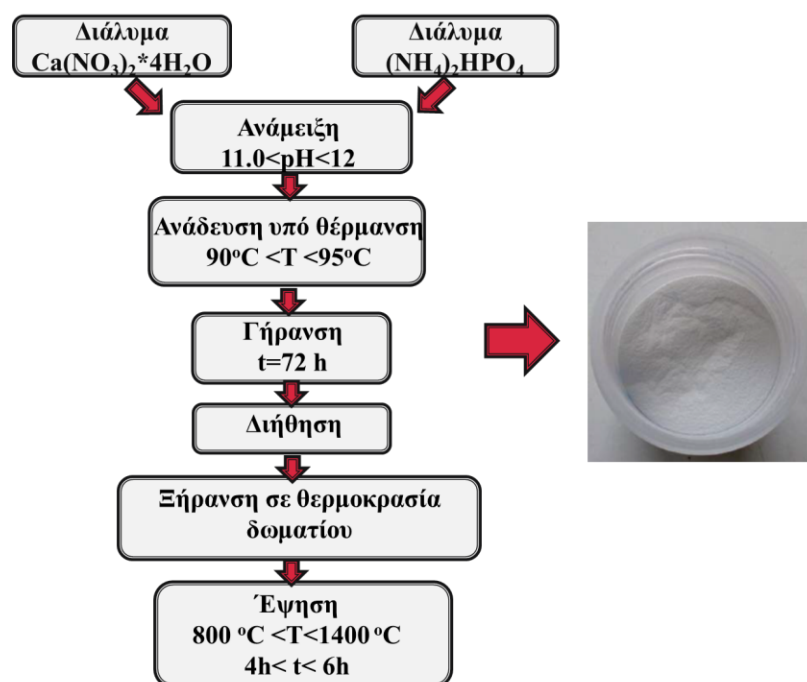
Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται η σύνθεση υδροξυαπατίτη και η ικανότητά του για προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου. Εάν τα αποτελέσματα κρίνονταν θετικά, η πειραματική διαδικασία θα προχωρούσε σε υαλοποίηση του συστήματος μέσω ενός γνωστού και ευρέως χρησιμοποιούμενου σύστημα υάλων, το οποίο παρουσιάζει πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα, δηλαδή το σύστημα 0.4FeO/Fe₂O₃ 0.6P₂O₅ (mol).

4.4.1. Σύνθεση Υδροξυαπατίτη

Για τη σύνθεση του υδροξυαπατίτη, η βασική απαίτηση ήταν να επιτευχθεί ο λόγος $\text{Ca/P} = 1,67$. Ως πηγή ασβεστίου χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα νιτρικού ασβεστίου και $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ σε 100 ml απιονισμένου νερού] αναμείχθηκε με διάλυμα φωσφορικού διαμμωνίου $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ σε 100 ml απιονισμένου νερού], το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωσφόρου και στο οποίο προστέθηκε επαρκής ποσότητα αμμωνίας ώστε να διατηρηθεί το pH στο 9. Η χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Το τελικό διάλυμα, θερμάνθηκε στους 90°C για 1 ώρα, προκειμένου να ενεργοποιηθεί η χημική αντίδραση και παρέμεινε υπό ανάδευση για δύο ώρες. Προκειμένου να μετρηθεί το pH του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε πεχάμετρο της εταιρείας Orion Mod. 1520, κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, αλλά και της γήρανσης. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης διάρκειας 72 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου, ο στοιχειομετρικός υδροξυαπατίτης υπέστη καθίζηση. Στη συνέχεια, ενώ απομονώθηκε από το διάλυμα, διηθήθηκε με τη χρήση κεραμικού φίλτρου που προσαρτήθηκε σε μια φιάλη Büchner στην οποία συνδέθηκε αντλία κενού. Μόλις ολοκληρώθηκε η διήθηση, η κατακρημνισμένη στερεή φάση υδροξυαπατίτη εκπλύθηκε αρκετές φορές με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας αμμωνίας και αφέθηκε προς ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το τελικό στάδιο περιελάμβανε την έψηση της σκόνης που συλλέχθηκε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρείας Termolab στους 900°C για έξι ώρες.



Εικόνα 4.4: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας σχηματισμού υδροξυαπατίτη (αριστερά) και παραγόμενος υδροξυαπατίτης (δεξιά)

4.4.2. Προετοιμασία Αρχικού Διαλύματος

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή της εν λόγω διατριβής, σύμφωνα με τον οργανισμό προστασίας περιβάλλοντος (EPA) η μέγιστη συγκέντρωση- τα όρια του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι 100 $\mu\text{g/L}$ ή 100 μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb) για ολική ποσότητα χρωμίου. Αυτά τα όρια περιλαμβάνουν όλες τις μορφές χρωμίου. Με βάση αυτό το δεδομένο, παρασκευάστηκε το αρχικό διάλυμα (stock solution), η συγκέντρωση του οποίου ήταν $10^5 \times 10 \mu\text{g/L}$, η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη από τα όρια που τίθενται.

Ως αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε το νιτρικό χρώμιο, Chromium Nitrate Nonhydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MB} = 400.15 \text{ g/mol}$, σκόνη καθαρότητας 99% από τη Sigma- Aldrich, η ποσότητα που προστέθηκε (βάσει υπολογισμών) ήταν 69,071 mg, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε απιονισμένο νερό ενός λίτρου (1 L).

4.4.3 Παραμονή δειγμάτων στο αρχικό διάλυμα χρωμίου- Προσρόφηση

Για την προετοιμασία των δειγμάτων στο αρχικό πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δοχεία πολυαιθυλενίου στα οποία προστέθηκαν 50 ml του αρχικού διαλύματος (stock solution), ενώ αντίστοιχα τοποθετήθηκε σε καθένα από αυτά ποσότητα υδροξυαπατίτη αύξουσας μάζας. Παράλληλα 50 ml τοποθετήθηκε σε ένα ακόμη δοχείο στο οποίο δεν τοποθετήθηκε ποσότητα υδροξυαπατίτη (blank solution). Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν σε καθένα από τα δοχεία δείχνονται στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4: Ονομασία, όγκος διαλυμάτων και μάζα υδροξυαπατίτη για καθένα από τα δείγματα.

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΟΓΚΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (ml)	ΜΑΖΑ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ (g)
S ₀	50	-
S ₁	50	0,1016
S ₂	50	0,2503
S ₃	50	0,5018
S ₄	50	1,0030



Εικόνα 4.5: Περιστροφικός αναδευτήρας της εταιρείας Edmund Buhler GmbH. Στο εσωτερικό του, τα δείγματα.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό αναδευτήρα της εταιρίας Edmund Buhler GmbH (Εικόνα 4.5) και παρέμειναν για ενενήντα έξι ώρες (96 h) μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία. Στη συνέχεια, οι σκόνες απομονώθηκαν μέσω υπερφυγοκέντρου της εταιρείας Beckman model LB-70M και ξηράνθηκαν, ενώ το υπερκείμενο διαλύματα μετρήθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.



Εικόνα 4.6: Δείγματα S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 μετά το πέρας των 96 ωρών.

Μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας και με ακόλουθη την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, η πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε, αυτή τη φορά με τη μάζα του δείγματος S_3 , το οποίο επέδειξε τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα άλλα τρία δείγματα. Έτσι λοιπόν η διαδικασία πραγματοποιήθηκε εκ νέου, μόνο που σε αυτή την περίπτωση η μάζα του υδροξυαπατίτη που τοποθετήθηκε σε καθένα από τα τέσσερα δοχεία διπλασιάστηκε και αντίστοιχα διπλασιάστηκε και ο όγκος του αρχικού διαλύματος. Αναλυτικά οι μάζες των τεσσάρων νέων δειγμάτων και οι όγκοι των διαλυμάτων παρατίθενται στον πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Ονομασία, όγκος διαλυμάτων και μάζα υδροξυαπατίτη για καθένα από τα δείγματα.

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΟΓΚΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (ml)	ΜΑΖΑ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ (g)
S ₀ (blank)	100	0
G ₁	100	1,0036
G ₂	100	1,0036
G ₃	100	1,0036
G ₄	100	1,0036

4.4.4 Υαλοποίηση- Δοκιμή υαλώδους συστήματος

Αμέσως μετά τις διαδικασίες προσρόφησης που περιγράφηκαν προηγουμένως (Ενότητες 4.2- 4.3), πραγματοποιήθηκε η υαλοποίηση του συστήματος. Προηγουμένως, εξετάστηκε η ικανότητα υαλοποίησης του μείγματος πρώτων υλών υδροξυαπατίτη- φωσφορικών υάλων. Για το λόγο αυτό και αφού επιλέχθηκε η κατάλληλη στοιχειομετρία υάλου από πλευράς χημικής ανθεκτικότητας, δοκιμάστηκε αρχικά με υδροξυαπατίτη (ο οποίος προηγουμένως δεν είχε προσροφήσει χρώμιο). Η στοιχειομετρία που επιλέχθηκε ήταν της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅, στην οποία προστέθηκε 10% κ.β. υδροξυαπατίτης. Οι λεπτομέρειες παρασκευής αναγράφονται στον πίνακα 4.6, ενώ τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής ακόλουθα:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, (NH₄)₂HPO₄, MB= 132.06 g/mol, σκόνη καθαρότητας 98% από τη Sigma- Aldrich.
- Οξείδιο του Σιδήρου III (ή Τριοξείδιο του Σιδήρου), MB= 159,69 g/mol, σκόνη καθαρότητας 96% από τη Sigma- Aldrich.
- Στοιχειομετρικός Υδροξυαπατίτης, Ca₁₀(HPO₄)_x(PO₄)₆(OH)₂, ο οποίος παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, όπως αναφέρεται στην ενότητα 4.4.1.

Η ύαλος παρασκευάστηκε με την ακόλουθη αναλογία πρώτων υλών: **90% glass (0.40 Fe₂O₃- 0.60 P₂O₅)** και **10% HA**, (σε % κ.β.)

Πίνακας 4.6: Συνθήκες παρασκευής της υάλου συστήματος 90% κ.β. glass (0.40 Fe₂O₃- 0.60 P₂O₅) – 10% κ.β. HA .

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ				
ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΞΗΡΑΝΣΗ (°C/ Hours)	ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ- ΧΡΟΝΟΣ ΤΗΞΗΣ (°C/ Hours)	ΜΕΘΟΔΟΣ ΨΥΞΗΣ
Glass90HA10Cr	500 / 1	✓	1200 / 1	Νερό

Η ξήρανση αλλά και η έψηση πραγματοποιήθηκαν σε φούρνους της εταιρείας Termolab, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7: Φούρνος της εταιρείας Termolab (αριστερά) και η παραγόμενη ύαλος (δεξιά).

4.4.5 Υαλοποίηση του συστήματος με προσροφημένο χρώμιο

Μετά την επιτυχή παρασκευή του μελετώμενου συστήματος, η πειραματική πορεία συνεχίστηκε με τα ίδια αντιδραστήρια και τις ακριβώς ίδιες συνθήκες, μόνο που αυτή τη φορά η σκόνη του παραγόμενου υδροξυαπατίτη θα είναι εκείνη η οποία

χρησιμοποιήθηκε στην ενότητα 4.3, δηλαδή εκείνη η οποία έχει προσροφήσει ποσοστό χρωμίου. Από τα δείγματα τα οποία δοκιμάστηκαν, επιλέχθηκε το δείγμα S₃ το οποίο και είχε την καλύτερη απόδοση, δηλ. προσρόφησε το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου.

Για μια ακόμη φορά, τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- Όξινο φωσφορικό αμμώνιο, (NH₄)₂HPO₄, MB= 132.06 g/mol, σκόνη καθαρότητας 98% από τη Sigma- Aldrich.
- Οξείδιο του Σιδήρου III (ή Τριοξείδιο του Σιδήρου), MB= 159,69 g/mol, σκόνη καθαρότητας 96% από τη Sigma- Aldrich.
- Στοιχειομετρικός Υδροξυαπατίτης, Ca₁₀(HPO₄)_x(PO₄)₆(OH)₂, ο οποίος παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, όπως αναφέρεται στην ενότητα 4.4.1 και προσρόφησε χρώμιο, όπως αναφέρεται στην ενότητα 4.2.3.
- Η ύαλος παρασκευάστηκε με την ακόλουθη αναλογία πρώτων υλών: 90% glass (40 Fe₂O₃- 60 P₂O₅) και 10% κ.β. HA (Cr),

Πίνακας 4.7: Συντάσεις της ύαλου του συστήματος 90% glass (40 Fe₂O₃- 60 P₂O₅) – 10% κ.β. HA και λεπτομέρειες παρασκευής

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ				
ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΞΗΡΑΝΣΗ (°C/ Hours)	ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ- ΧΡΟΝΟΣ ΤΗΞΗΣ (°C/ Hours)	ΜΕΘΟΔΟΣ ΨΥΞΗΣ
Glass90HA10Cr	500 / 1	√	1200 / 1	Νερό

Η ξήρανση αλλά και η έψηση πραγματοποιήθηκαν σε φούρνους της εταιρείας Termolab, όπως φαίνεται στις εικόνες που ακολουθούν(Εικόνες 4.8- 4.9):



Εικόνα 4.8: (Αριστερά) Φούρνος της εταιρείας Termolab στον οποίο πραγματοποιήθηκε η ξήρανση και η ύαλος μετά από αυτή. (Δεξιά) Οι πρώτες ύλες μετά την ξήρανση σε χωνευτήρι πορσελάνης.



Εικόνα 4.9: Φούρνος της εταιρείας Termolab (αριστερά) στον οποίο πραγματοποιήθηκε η έψηση και η παραγόμενη ύαλος (δεξιά).

4.5. Προσρόφηση Εξασθενούς Χρωμίου σε Υδροξυαπατίτη και νανοσωματίδια σιδήρου και μελέτη Υαλοποίησης- Σταθεροποίησης του Ρύπου

Βασικός στόχος της ενότητας αυτής αποτέλεσαν οι διαδικασίες για την προσρόφηση χρωμίου και εν συνεχεία η υαλοποίηση του συστήματος, ως μέσου σταθεροποίησης- αδρανοποίησης του ρύπου. Η διαφοροποίηση σε σχέση με την προηγούμενη ενότητα είναι αφενός ότι χρησιμοποιήθηκε εξασθενές χρώμιο και αφετέρου ότι ως αρχικά υλικά για την προσρόφηση χρησιμοποιήθηκαν εκτός από τον υδροξυαπατίτη, νανοσωματίδια σιδήρου, όπως :

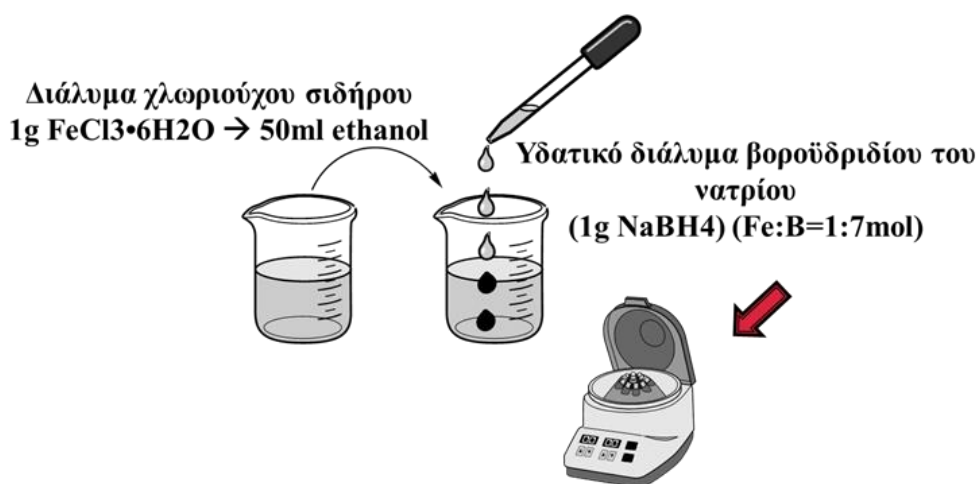
- Νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0)
- Νανοσωματίδια Μαγνητίτη (Fe_3O_4)

- Νανοσωματίδια Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Όλα τα παραπάνω συστήματα βιβλιογραφικά έχουν αποδείξει ότι έχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στη προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου.

4.5.1. Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρουμηδενικού σθένους (Zero valent Iron)

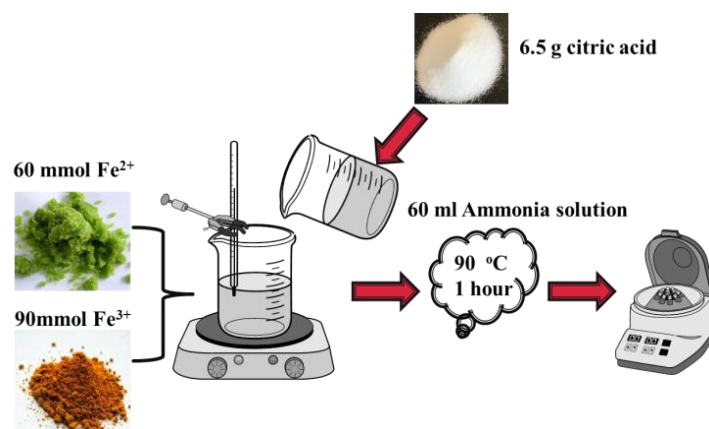
Για τη σύνθεση μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου μηδενικού σθένους (NZVI), ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία: Σε ένα διάλυμα χλωριούχου σιδήρου ($1\text{g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 50ml αιθανόλης) προστέθηκαν στάγδην, με αργό ρυθμό, 50ml υδατικού διαλύματος βοροϋδριδίου του νατρίου (1g NaBH_4) ($\text{Fe}:\text{B}=1:7\text{mol}$). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής καταβυθίστηκε στερεό υλικό μαύρου χρώματος. Το στερεό απομονώθηκε από το διάλυμα με φυγοκέντριση, εκπλύθηκε αρκετές φορές με αιθανόλη (καθαρότητας $99,9\%$) και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό κενό. Δείγμα: **ZVI** (Zero Valent Iron).



Εικόνα 4.10: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας σχηματισμού νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου.

4.5.2. Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη

Σε μια τυπική σύνθεση, 14.6g FeCl_3 (90mmol Fe^{3+}), και 11.9 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60 mmol Fe^{2+}) διαλύθηκαν σε 200 ml απιονισμένου νερού και θερμάνθηκαν στους 90°C . Η προσθήκη των αντιδραστηρίων πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα, προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση του σιδήρου. Στη συνέχεια, 60 ml διαλύματος αμμωνίας και 6.5g κιτρικού οξέος προστέθηκαν διαδοχικά υπό έντονη ανάδευση και παραμένοντας στους 90°C για μία ώρα. Το διάλυμα στη συνέχεια ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και φυγοκεντρήθηκε. Το ίζημα το οποίο προέκυψε, εκπλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό και ελάχιστες ποσότητες ακετόνης, μέχρι να γίνει ουδέτερο, ενώ αμέσως μετά ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

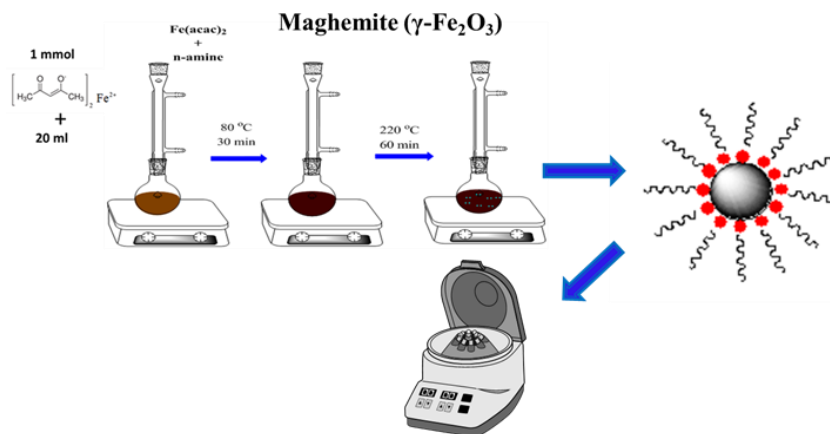


Εικόνα 4.11: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας σχηματισμού νανοσωματιδίων μαγνητίτη

4.5.3. Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγκεμίτη

Σε μια τυπική σύνθεση, 1 mmol ανόργανου προδρόμου άλατος (ακετυλακετονικό άλας μετάλλου) διαλύθηκε σε 20 ml ολεϋλαμίνης υπό έντονη ανάδευση και το μίγμα θερμάνθηκε στους 80°C για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης αυξήθηκε στους 240°C και παρέμεινε εκεί για χρονικό διάστημα 60 λεπτών. Το μίγμα στη συνέχεια ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και τα νανοσωματίδια κατακρημνίσθηκαν με προσθήκη 50 ml αιθανόλης, διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με αιθανόλη (προς απομάκρυνση της περίσσειας ολεϋλαμίνης) και χλωροφορμίου.

Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν σε ύαλο ωρολογίου σε θερμοκρασία δωματίου. Τα προκύπτοντα νανοσωματίδια μαγνεμίτη ήταν εξαιρετικά οργανόφιλα και ήταν δυνατόν να διασκορπισθούν σε οργανικούς διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο. Η πειραματική πορεία σύνθεσής τους περιγράφεται λεπτομερώς στην εικόνα 4.12.



Εικόνα 4.12: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής πορείας σχηματισμού νανοσωματιδίων μαγνεμίτη

4.5.4. Προσρόφηση Χρωμίου

4.5.4.1. Καμπύλη βαθμονόμησης για την συγκέντρωση του Cr(VI)

Η καμπύλη βαθμονόμησης για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα, προέκυψε από πέντε υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (0,2-0,4-0,6-0,8 και 1,0 mg/L). Τα διαλύματα αυτών των συγκεντρώσεων, παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις, ενός αρχικού πρότυπου υδατικού διαλύματος Cr(VI), συγκέντρωσης 1mg/ml. Το αρχικό αυτό διάλυμα προέκυψε με διάλυση 0,565g διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε 50ml απεσταγμένο νερό.

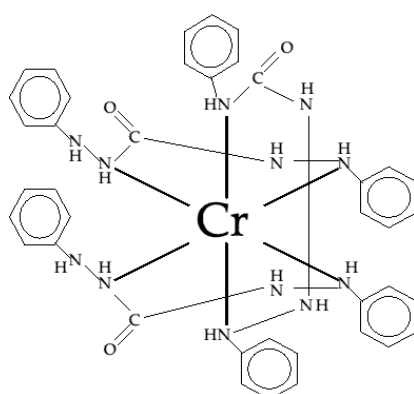
Διάλυμα φωσφορικού οξέος: Το διάλυμα φωσφορικού οξέος, που χρησιμοποιήθηκε, παρασκευάστηκε από την αραιώση 0,5ml πυκνού φωσφορικού οξέος (85%κ.β.), σε 10 ml απεσταγμένο νερό.

Διάλυμα συμπλοκοποιητή: Ως συμπλοκοποιητής των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου, χρησιμοποιήθηκε η ένωση διφαινυλοκαρβαζίδη ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$). Το διάλυμα του συμπλοκοποιητή παρασκευάστηκε με διάλυση 0,025g διφαινυλοκαρβαζίδης σε

10ml ακετόνης. Το διάλυμα αυτό, επειδή είναι πτητικό και ευαίσθητο στη θερμοκρασία και το φως, μπορεί να διατηρηθεί αναλλοίωτο, μέχρι επτά ημέρες στο ψυγείο (4°C), σε πολύ καλά κλεισμένη, γυάλινη σκουρόχρωμη φιάλη. Μετά από επτά ημέρες φύλαξής του, αλλοιώνεται και αποκτά ροζ χρώμα που είναι ενδεικτικό της αλλοίωσής του.

Η αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου με την διφαινυλοκαρβαζίδη, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων, χρώματος ροζ-μωβ, που απορροφούν στο ορατό στα 540nm. Στην Εικόνα 4.13 δείχνεται η δομή του συμπλόκου αυτού, όπου τρία μόρια διφαινυλοκαρβαζίδης συνδέονται με ένα κέντρο χρωμίου σχηματίζοντας σύμπλοκη ένωση με αριθμό ένταξης έξι.

Για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, παρασκευάστηκαν διαλύματα συμπλόκων ενώσεων Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδης, με διαφορετικές συγκεντρώσεις ως προς το Cr(VI), και μετρήθηκαν οι απορροφήσεις τους στο ορατό με φασματόμετρο υπεριώδους-ορατού. Τα διαλύματα των συμπλόκων αυτών ενώσεων, παρασκευάστηκαν αναμιγνύοντας 5ml διαλύματος Cr(VI) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (τέτοιες ώστε η τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων να είναι 0,2-0,4-0,6-0,8 και 1,0 mg/L), με 120μl διαλύματος του συμπλοκοποιητή (διφαινυλοκαρβαζίδη) και 60μl διαλύματος φωσφορικού οξέως. Πριν τη διαδικασία της μέτρησης, τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 10 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις και να σταθεροποιηθεί το χρώμα τους.



Εικόνα 4.13: Σχηματική απεικόνιση δομή της σύμπλοκης ένωσης χρωμίου- διφαινυλοκαρβαζίδης.

4.5.4.2. Μελέτη της ικανότητας των νανοσωματιδίων και του υδροξυαπατίτη στη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI)

Για τη μελέτη της ικανότητας των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου, μαγνητίτη, μαγκεμίτη και υδροξυαπατίτη στη μείωση συγκέντρωσης του χρωμίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αντιδράσεων των υλικών με υδατικά διαλύματα εξασθενούς χρωμίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τα πειράματα αυτά, γνωστή ποσότητα από το προς εξέταση υλικό, αναδεύεται για 24 ώρες σε 100ml υδατικού διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου σε διάφορες τιμές pH. Τα υδατικά διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης του Cr(VI), παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις του αρχικού πρότυπου υδατικού διαλύματος Cr(VI), συγκέντρωσης 1mg/ml, και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με προσθήκη διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl), 1N. Μετά το πέρας 24 ωρών, μικρή ποσότητα από το αιώρημα είχε αφαιρεθεί και μετά από φυγοκέντρωση, για το διαχωρισμό του στερεού υλικού από το διάλυμα του Cr(VI), ακολουθούσε η διαδικασία της μέτρησης της απορρόφησης στο ορατό του υπερκείμενου διαλύματος. Για τις μετρήσεις στο ορατό, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 3ml, που αποτελούνταν από 300μl του υπερκείμενου διαλύματος Cr(VI), 120μl διαλύματος του συμπλοκοποιητή (διφαινυλοκαρβαζίδη), 60μl διαλύματος φωσφορικού οξέος και 2,52ml απεσταγμένο νερό. Η αραιώση αυτή γινόταν για τις περιπτώσεις που το αρχικό διάλυμα Cr(VI), είχε συγκέντρωση 6mg/L. Για τα πειράματα με αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ίση με 0,6mg/L, για τις μετρήσεις στο ορατό, χρησιμοποιήθηκαν 3ml από το υπερκείμενο διάλυμα, 120μl διαλύματος του συμπλοκοποιητή (διφαινυλοκαρβαζίδη) και 60μl διαλύματος φωσφορικού οξέος.

4.6. Παρασκευή Υάλων με τη μέθοδο Robocasting

Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε σε αυτή την ενότητα, περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

1. Επιλογή Υαλώδους Συστήματος και παρασκευή υάλου
2. Προετοιμασία Δείγματος

- Ξηρή άλεση
 - Υγρή άλεση
 - Μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων
 - Μετρήσεις Πυκνότητας
3. Επιλογή κατάλληλης σύστασης
 4. Μέθοδος Robocasting

4.6.1. Παρασκευή υάλου για τη μέθοδο Robocasting

Στην ενότητα αυτή παρασκευάστηκε η ύαλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ σε μεγάλη ποσότητα (~75g) για την τροφοδοσία του Robocasting.

Οι συνθήκες παρασκευής αναγράφονται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.8):

Πίνακας 4.8: Συνθήκες παρασκευής της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ				
ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΞΗΡΑΝΣΗ (°C/ Hours)	ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ- ΧΡΟΝΟΣ ΤΗΞΗΣ (°C/ Hours)	ΜΕΘΟΛΟΣ ΨΥΞΗΣ
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$	500/ 1	√	1200/ 1	Νερό

Η ξήρανση καθώς και η έψηση της υάλου παρασκευάστηκαν σε φούρνους της εταιρείας Termolab.

4.6.2. Προετοιμασία Δείγματος

4.6.2.1. Ξηρή άλεση

Ολόκληρη η ποσότητα της υάλου η οποία παρασκευάστηκε τοποθετήθηκε σε μύλο της εταιρείας Ceramics Instruments Srl, S-series-Fast Mill, type S2–1000, Sassulo- Italy, όπου και πραγματοποιήθηκε η ξηρή άλεση για μία ώρα (1 h) με 400

rpm. Μετά το τέλος της, ολόκληρη η ποσότητα της σκόνης περάστηκε από κόσκινο διαμέτρου 200 μm .



Εικόνα 4.14: Δοχείο πορσελάνης (αριστερά) και μύλος της εταιρείας Ceramics Instruments srl (δεξιά), στον οποίο πραγματοποιήθηκε η ξηρή άλεση.

4.6.2.2. Υγρή άλεση

Η ποσότητα της υάλου με μορφή πλέον σκόνης που προέκυψε, χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό για τη διαδικασία της υγρής άλεσης. Σε αυτή την ποσότητα προστέθηκε αιθανόλη, ενώ η βασική απαίτηση για την αναλογία σκόνης-αιθανόλης ήταν:

$$\text{Αιθανόλη/ Σκόνη υάλου} = 1,5$$

Στη συνέχεια οι ποσότητες αυτές μεταφέρθηκαν σε δοχείο πυροσυσσωματωμένης αλούμινας της εταιρείας Ceramics Instruments Srl (Sassulo-Italy), περιεκτικότητας 300 cc και σφαίρες ζirkονίας (ZrO_2) σταθεροποιημένες με υτρία (Y_2O_3), της εταιρείας Tosoh (Τόκιο, Ιαπωνία).

Βάσει των απαιτήσεων, οι ποσότητες που προέκυψαν ήταν οι εξής ακόλουθες:

- Μάζα σφαιρών: 200,58 g
- Μάζα υάλου (σκόνης): 10 g
- Αιθανόλη: 15 g

Στη συνέχεια το δοχείο τοποθετήθηκε σε μύλο της εταιρείας Ceramics Instruments Srl, S-series-Fast Mill, type S2-1000 (Sassulo- Italy), όπου και πραγματοποιήθηκε η υγρή άλεση για εικοσιτέσσερις ώρες (24 hs) με 390 rpm. Μετά

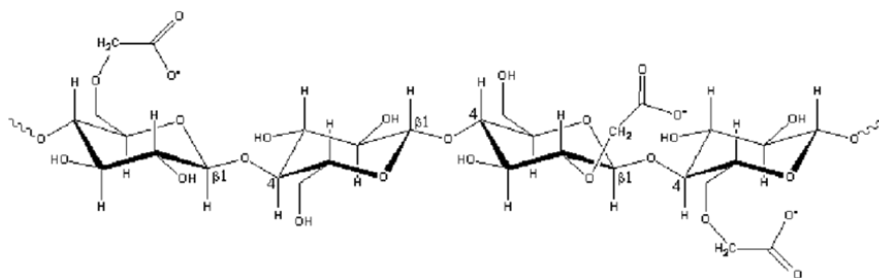
το τέλος της, αφαιρέθηκαν οι σφαίρες και το προϊόν περάστηκε από κόσκινο διαμέτρου 200 μm . Έπειτα, τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 60 $^{\circ}\text{C}$ καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας και μόλις ξηράνθηκε, περάστηκε εκ νέου από κόσκινο, αυτή τη φορά διαμέτρου 60 μm , προκειμένου να αφαιρεθούν τα συσσωματώματα.



Εικόνα 4.15: Σφαίρες ζirkονίας (αριστερά) και δοχείο πυρωσυσσωματωμένης αλούμινας (δεξιά) μετά την υγρή άλεση.

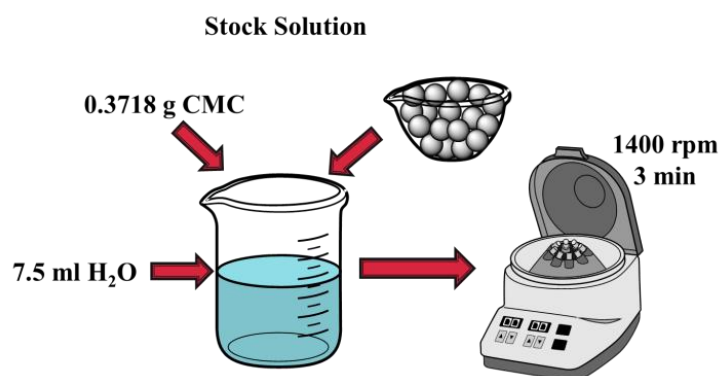
4.6.2.3. Επιλογή κατάλληλης σύστασης

Για τη μελέτη συμπεριφοράς ρεολογίας και ικανότητας εκτύπωσης των «μελανιών», παρασκευάστηκαν διαφορετικές συστάσεις των δειγμάτων του πίνακα 4.9. Η σημασία των διαφορετικών συστάσεων αφορούσε σε διαφορετικά ενεργά φορτία (40-50%). Οι σκόνες αρχικά ήταν διασκορπισμένες σε απιονισμένο νερό παρουσία 2% καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (carboxymethyl cellulose), μοριακού βάρους 250.000 από την εταιρεία Lamberti Iberia, s.a.u, Castellon, Spain, η οποία στο εξής θα αποκαλείται CMC, ως πρόσθετο πολυλειτουργικής επεξεργασίας (παράγοντας διασποράς, συνδετικό υλικό και παράγοντας ζελατινοποίησης). Οι σκόνες προστέθηκαν σταδιακά σε μικρές δόσεις στη διασπορά διαλύματος με ανάμειξη σε πλανητικό φυγοκεντρικό αναδευτήρα της εταιρείας ARE-250, Thinky Corp (Tokyo, Japan), προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι θα ληφθούν ομογενή αιωρήματα.



Εικόνα 4.16: Δομική μονάδα της καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (carboxymethyl cellulose) [142]

Για την παρασκευή του διαλύματος stock (2% CMC+ H₂O) χρησιμοποιήθηκαν 0.3718 g CMC, 7.5 ml απιονισμένο νερό (H₂O) και μικρές σφαίρες ζιρκονίας. Το μίγμα φυγοκεντρήθηκε για 3 λεπτά (3 min) με 1400 rpm. Το διάλυμα stock είχε παρασκευαστεί μια ημέρα πριν αφέθηκε στο ψυγείο καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας μέχρι το επόμενο πρωί, όταν και χρησιμοποιήθηκε. Οι λεπτομέρειες παρασκευής του φαίνονται στην εικόνα 4.17.



Εικόνα 4.17: Λεπτομέρειες παρασκευής stock διαλύματος

Οι ακριβείς συστάσεις που παρασκευάστηκαν παρατίθενται στον πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9: Συστάσεις παρασκευής των δειγμάτων

ΣΥΣΤΑΣΗ	CG_35%	CG_40%	CG_45%	CG_48%	CG_50%
Σκόνη (g)	0,868	0,992	1,116	1,190	1,240
Διάλυμα stock (g)	0,350	0,4	0,45	0,48	0,5
Απιονισμένο νερό(ml)	0,3	0,2	0,1	0,004	-

Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι μετά την ανάμειξη ακολούθησε φυγοκέντρωση σε πλανητικό φυγοκεντρικό αναδευτήρα της εταιρείας ARE-250, Thinky Crop (Tokyo, Japan), για 3 λεπτά (3 min) με 900 rpm.

Όσον αφορά το τελικό στάδιο, εκείνο της ρομποχύτευσης (Robocasting), η βελτιστοποιημένη μελάνη εξωθήθηκε μέσω κυλινδρικών μεταλλικών ακροφυσίων με εσωτερική διάμετρο 410 μm χρησιμοποιώντας ταχύτητα εκτύπωσης $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Κάθε τυπωμένη δομή αποτελείτο από εννιά παραγόμενα υλικά περίπου $3\times3\times3 \text{ mm}^3$. Για να αποφευχθεί η μη ομοιόμορφη ξήρανση των δομών, η εναπόθεση στρώματος προς στρώμα πραγματοποιήθηκε εντός λουτρού παραφίνης. Παρασκευάστηκαν υλικά με διαφορετικό μέγεθοςπόρων 200×300 και $300 \times 300 \mu\text{m}$. Στη συνέχεια, τα παραγόμενα υλικά ξηράνθηκαν στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία με αργό ρυθμό θέρμανσης $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ έως τους 800°C για 1 ώρα με σκοπό την καύση των οργανικών προσθέτων. Μετά την ξήρανση και την θερμική επεξεργασία τα δείγματα αποκόπηκαν με ειδικό εργαλείο κοπής.

4.7. Οργανολογία

Για τη σύνθεση των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εργαστηριακές συσκευές:

- Θερμαινόμενοι αναδευτήρες
- Πυριαντήρια Venticell 55
- Ξηραντήρας
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1 mg Kern-770
- Πεχάμετρο GLP 21 της εταιρείας Crison
- Φούρνοι της εταιρείας Termolab ($\text{max } 1350^\circ\text{C}$, 1550°C και 1650°C)
- Φυγόκεντρος της εταιρείας HERMLE Labortechnik Z206 A, υπερφυγόκεντρος της εταιρείας Beckman model LB-70M
- Αντλία κενού της εταιρείας Edwards

- Περιστροφικός αναδευτήρας της εταιρείας Edmund Buhler GmbH
- Μύλος της εταιρείας Ceramic Instruments srl, Sassuolo, Italy
- Συσκευή ball milling, από πυροσυσσωματωμένο δοχείο αλούμινας και σφαίρες ζirkονίας σταθεροποιημένες με υτρία
- Πλανητικοί περιστροφικοί αναδευτήρες των εταιρειών ARE-250, Thinky Crop, Tokyo και Fritsch Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line
- Κόσκινα 200 μm και 63 μm
- Συσκευή επαναρροής Reflux condencer
- Χωνευτήρια πορσελάνης
- Χωνευτήρια πλατίνας
- Γουδί πορσελάνης και αχάτη
- Χαλύβδινες πλάκες για ψύξη με τεχνική Splat cooling.
- Συσκευή Roller quenching

4.7.1 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Για το χαρακτηρισμό των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές που αναφέρονται στη συνέχεια :

- Περίθλαση Ακτινών-Χ
- Φασματοσκοπία μέσου Υπερύθρου
- Φασματοσκοπία Άπω Υπερύθρου
- Φασματοσκοπία μικρο-Raman
- Φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού
- Φασματοσκοπία Mössbauer,
- φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης
- Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA),
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

- Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X (XRF),
- Κατανομή μεγέθους σωματιδίων
- Ρεολογικές ιδιότητες
- Πυκνότητα
- Χημική Ανθεκτικότητα
- Δοκιμές Έκπλυσης

Οι μετρήσεις **περίθλασης ακτίνων-X** πραγματοποιήθηκαν με το περιθλασίμετρο D8 Advance της εταιρείας Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Kα (40kV, 40mA, $\lambda=1.54178\text{\AA}$) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη. Τα δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν σε κυκλικό μεταφορέα. Τα περιθλασιογραφήματα (ή ακτινογραφήματα) των ακτίνων-X καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από 2° ως 80°, με βήμα περιστροφής 0.02° και χρόνο μέτρησης 2s ανά βήμα. Τα περισσότερα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη και τοποθετήθηκαν εντός υάλινης κοιλότητας, ενώ δείγματα υάλων δεν ήταν υπό μορφή σκόνης, αλλά τοποθετήθηκαν σε κυκλικό μεταφορέα. Ακολούθησε απλή πίεση με υάλινη πλάκα, έτσι ώστε η επιφάνεια που προσπίπτει η ακτινοβολία X να είναι επίπεδη.

Τα φάσματα **μέσου υπέρυθρου**, καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} με Fourier-transform (FT) φασματόμετρο Jasco του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 64 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Τα δείγματα ήταν σε στερεή μορφή (οι ύαλοι προηγουμένως κονιορτοποιήθηκαν) κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5%) και σκόνη KBr (95%) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπίεστηκε μονοαξονικά (10 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να

δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm. Τα δισκία τοποθετήθηκαν στην ειδική υποδοχή του φασματόμετρου, ενώ η καταγραφή έγινε με background αέρα.



Εικόνα 4.18: Φασματόμετρο μέσου υπερύθρου FT-IR της εταιρίας Jasco.

Τα φάσματα **άπω υπερύθρου** μετρήθηκαν στο φωτόμετρο Jasco FT/IR-6300 του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό συνθήκες κενού. Για την καταγραφή των φασμάτων ($600\text{--}30\text{cm}^{-1}$), παρασκευάστηκαν σύνθετα υμένα με τήξη μίγματος χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου- σκόνης υάλου. Το κάθε δείγμα περιείχε 15 % κ.β υάλο και 85% κ.β. πολυαιθυλένιο. Μετά την ανάμειξη τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενες πλάκες της εταιρείας Specac σε θερμοκρασία $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στη συνέχεια στο φασματόμετρο.



Εικόνα 4.19: Φασματόμετρο άπω υπερύθρου της εταιρίας Jasco.

Για τα φάσματα **Raman** των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman (μ -Raman) Renishaw 1000 με δέσμη LASER 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε ένταση 60 mW

για την ηλεκτρονική διέγερση (για τα φάσματα των μαγνητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ένταση δέσμης $<7 \text{ mW}$ μετρούμενης επί της επιφανείας του δείγματος). Το συγκεκριμένο φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου $1 \mu\text{m}$. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm^{-1} .



Εικόνα 4.20: Φασματοφωτόμετρο micro-Raman της εταιρίας Renishaw.

Τα φάσματα **υπεριώδους-ορατού** μετρήθηκαν με το φασματόμετρο, UV-2401(PC)-Shimadzu του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα προς μέτρηση διαλύματα, τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα από χαλαζία, και τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή $800\text{--}200 \text{ nm}$, με διακριτική ικανότητα $0,5 \text{ nm}$ και χρήση λάμπας δευτερίου και λάμπας αλογόνου ως πηγές της ακτινοβολίας.

Τα φάσματα ^{57}Fe **Mössbauer** των δειγμάτων που περιέχουν σίδηρο, συλλέχθηκαν σε γεωμετρία διέλευσης χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο Mössbauer σταθερής επιτάχυνσης εφοδιασμένο με πηγή ακτινοβολίας γ $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η καταγραφή των φασμάτων ^{57}Fe Mossbauer πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας μια πηγή $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ ενσωματωμένη. Σκοπός της ήταν η διερεύνηση του λόγου $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ στις

φωσφορικές υάλους σιδήρου. Το φασματόμετρο ήταν διορθωμένο με την χρήση απορροφητή α-Fe και όλες οι τιμές ισομερούς μετατόπισης είναι μετατοπισμένες με αναφορά τον Fe.

Για τις μετρήσεις **ατομικής απορρόφησης** χρησιμοποιήθηκε το όργανο GBC Scientific Equipment- Ananta, του τμήματος Μηχανικών Υλικών και Κεραμικών Υλικών του Πανεπιστημίου του Αβέιρο, στην Πορτογαλία. Ο προσδιορισμός του Cr πραγματοποιήθηκε με ατομοποιητή φλόγας ακετυλενίου– αέρα. Για τη διόρθωση του σήματος υποβάθρου χρησιμοποιήθηκε λυχνία δευτερίου. Το μήκος κύματος ήταν 357,9 nm, ο χρόνος μέτρησης ήταν 3 sec, ενώ η ροή οξειδωτικού και ακετυλενίου ήταν 10L/min 2 L/min αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αποτέλεσε ο μέσος όρος 30 επαναλήψεων.



Εικόνα 4.21: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης της εταιρίας GBC Scientific Equipment- Ananta.

Οι θερμικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε θερμικό αναλυτή DTA Pyris Diamond της εταιρείας Perkin Elmer (Εικόνα 4.22) του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το δείγμα, σε μορφή σκόνης, τοποθετείται σε μικρό χωνευτήριο από αλούμινα, και αυτό τοποθετείται σε ειδική θέση επάνω στο μικροζυγό του οργάνου. Σε δεύτερο χωνευτήριο, το οποίο τοποθετείται επάνω στο μικροζυγό δίπλα στο προηγούμενο με το προς μέτρηση δείγμα, τοποθετείται σκόνη από δείγμα αναφοράς που ήταν καθαρή αλούμινα-α (θερμικά αδρανής). Ο μικροζυγός εισέρχεται σε ηλεκτρικό φούρνο όπου η θερμοκρασία ρυθμίστηκε να αυξάνεται με ρυθμό 5K/min ως τους 900°C. Τα θερμικά χαρακτηριστικά του σώματος αναφοράς είναι γνωστά. Ο ίδιος θερμικός κύκλος (θέρμανση, ψύξη) επιβάλλεται τόσο στο δείγμα όσο και στο σώμα αναφοράς. Η κατάλληλη βαθμονόμηση που πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή

επιτρέπει την καταγραφή όλων τα φαινομένων που συμβαίνουν στο δείγμα κατά τη διάρκεια του θερμικού κύκλου.



Εικόνα 4.22: Θερμικός αναλυτής DTA/TG της εταιρείας Perkin Elmer.

Η **χημική ανάλυση** των υάλων έγινε με το σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometry – EDS) της εταιρίας OXFORD Instruments του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscopy – SEM) Jeol Scanning electron Microscope, JSM- 6510 LV του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κάνοντας χρήση επίπεδων δειγμάτων υάλων. Τα δείγματα επικολλήθηκαν μέσω ειδικής ταινίας άνθρακα πάνω στον δειγματοφορέα. Προς αποφυγή φαινομένων φόρτισης στα μη- αγώγιμα κεραμικά, αναπτύχθηκε μια λεπτή επικάλυψη από χρυσό στην επιφάνεια των δειγμάτων. Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο αργού υπό χαμηλή πίεση. Το φιλμ χρυσού είχε πάχος 200- 400 Å και δεν επηρέασε τη διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου, αφού αντιγράφει τις λεπτομέρειες της επιφάνειας. Η ηλεκτρονική δέσμη παράχθηκε από θερμαινόμενο δείγμα βολφραμίου και επιταχύνθηκε υπό τάση 20 eV. Το αποτέλεσμα ήταν ο μέσος όρος των μετρήσεων τριών τουλάχιστον διαφορετικών σημείων στο κάθε δείγμα.

Οι μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X πραγματοποιήθηκαν με τη φορητή διάταξη Tracer 5i, Bruker. Το φασματοσκόπιο διαθέτει λυχνία ροδίου, φίλτρα διαμόρφωσης της ιονίζουσας δέσμης ακτίνων-X, κυλινδρικούς ευθυγραμμιστές διαμέτρου 3 και 8 mm, και ανιχνευτή στερεάς κατάστασης (Silicon Drift Detector). Η μέγιστη υψηλή τάση της λυχνίας των ακτίνων-X είναι 50 kV.



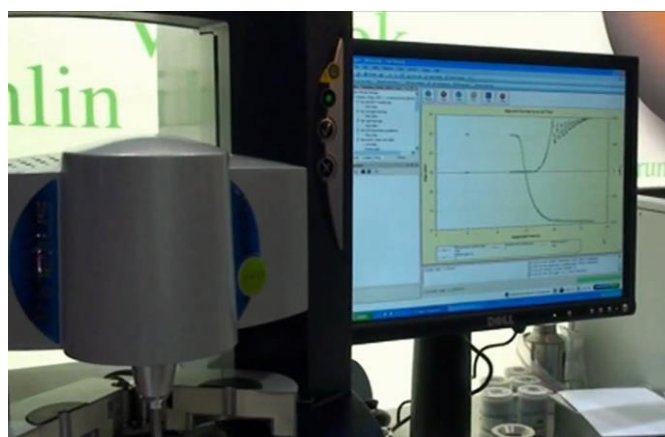
Εικόνα 4.23: Φασματόμετρο φθορισμού (XRF) της εταιρείας Bruker AXS GmbH, S4 Explorer.

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων (PS) και η κατανομή μεγέθους σωματιδίων (PSD) προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας λέιζερ περίθλασης ανάλυσης μεγέθους σωματιδίων της εταιρείας Beckman (Coulter LS particle analyzer, Fullerton, CA) του τμήματος Μηχανικών Υλικών και Κεραμικών Υλικών του Πανεπιστημίου του Αβέιρο, στην Πορτογαλία. Τα δείγματα ήταν υπό μορφή σκονών και πριν τη μέτρηση προηγήθηκε τοποθέτησή τους σε υπερηχητικό λουτρό (sonication). Χρησιμοποιήθηκαν σαρώσεις δύο λεπτών, ενώ τα αποτελέσματα που πάρθηκαν αποτέλεσαν το μέσο όρο τριών και παραπάνω σαρώσεων.



Εικόνα 4.24: Μετρήσεις μέσου μεγέθους σωματιδίων και κατανομής μεγέθους σωματιδίων- εταιρεία Beckman (Coulter LS particle analyzer, Fullerton, CA)

Οι **ρεολογικές ιδιότητες** των αιωρημάτων και των παστών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ρόμετρου- ιξωδόμετρου Kinexus-Pro Rheometer της εταιρείας Malvern Instruments, του τμήματος Μηχανικών Υλικών και Κεραμικών Υλικών του Πανεπιστημίου του Αβέιρο, στην Πορτογαλία, για τη μέτρηση του ιξώδους των δειγμάτων. Χρησιμοποιήθηκε κώνος ($4^\circ/40\text{ mm}$) και σύστημα αισθητήρων πλακών με μέγεθος κενού $150\text{ }\mu\text{m}$. Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των παστών αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας τον ταλαντωτή του ρέόμετρου, το οποίο είναι εφοδιασμένο με αισθητήρα πλάκας 20 mm και διάκενο μεγέθους 1 mm . Τέλος, σε όλες τις ρεολογικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μεταλλικός δακτύλιος ως παγίδα διαλύτη, για την αποτροπή εξάτμισης του νερού από τα δείγματα κατά τη διάρκεια της δοκιμής.



Εικόνα 4.25: Ιξωδόμετρο Kinexus-Pro Rheometer της εταιρείας Malvern Instruments

Οι μετρήσεις **πυκνότητας** στην πλειοψηφία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Η πειραματική διάταξη περιελάμβανε έναν αναλυτικό ζυγό ακριβείας, ένα ποτήρι ζέσεως 1000 ml , ένα λεπτό σύρμα από πλατίνα αμελητέου όγκου, ένα συρμάτινο υποδοχέα αμελητέου όγκου επίσης από πλατίνα, μία βάση στήριξης για το ποτήρι ζέσεως και μια βάση στήριξης για το ζυγό.

Η μέθοδος του Αρχιμήδη στηρίζεται στην αρχή της άνωσης. Αρχικά μετράται η μάζα της υάλου στο ζυγό ακριβείας ($m_{\text{αέρα}}$) και στη συνέχεια βυθίζεται εξ' ολοκλήρου

μέσω ειδικά προσαρμοσμένης συσκευής αμελητέας μάζας σε νερό πυκνότητας $1\text{Kg}/\text{m}^3$ και μετράται εκ νέου η μάζα της ($m_{\text{νερό}}$). Η διαφορά μάζας που παρατηρείται οφείλεται στην άνωση και επειδή το νερό έχει πυκνότητα $1\text{g}/\text{cm}^3$, αυτή η διαφορά βάρους (σε g) ισούται με τον όγκο του νερού (σε cm^3) που έχει εκτοπιστεί, δηλαδή με τον όγκο της υάλου που έχει βυθιστεί στο νερό. Η πυκνότητα της υάλου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{m_{\text{αέρα}}}{m_{\text{αέρα}} - m_{\text{νερό}}} \quad (4.3)$$



Εικόνα 4.26: Σχηματική αναπαράσταση και πειραματική διάταξη μέτρησης πυκνότητας με τη μέθοδο του Αρχιμήδη.

Παράλληλα, μετρήσεις **πυκνότητας** πραγματοποιήθηκαν και μέσω πυκνόμετρου με ροή ηλίου της εταιρείας Quantachrome, του τμήματος Μηχανικών Υλικών και Κεραμικών Υλικών του Πανεπιστημίου του Αβέιρο, στην Πορτογαλία. Αποτελείται από δύο θαλάμους έναν με αφαιρούμενο αροστεγές καπάκι για τη συγκράτηση του δείγματος και ένα δεύτερο σταθερό θάλαμο, ο οποίος μέσω βαθμονόμησης αναφέρεται ως όγκος αναφοράς ή προστιθέμενος όγκος. Επιπλέον, η συσκευή περιλαμβάνει και μια βαλβίδα για την εισαγωγή του αερίου υπό πίεση σε έναν από τους θαλάμους, μια συσκευή μέτρησης της πίεσης (μετατροπέας συνδεδεμένος στον πρώτο θάλαμο), μια βαλβίδα η οποία συνδέει τους δύο θαλάμους και μια βαλβίδα εξαερισμού στο δεύτερο θάλαμο.

Ενώ, πάντως, το πυκνόμετρο αναφέρεται ως συσκευή μέτρησης της πυκνότητας, στην πραγματικότητα είναι συσκευή μέτρησης όγκου. Η πυκνότητα υπολογίζεται στη συνέχεια, ως ο λόγος της μάζας προς τον όγκο. Η μάζα μετράται σε

μια διακριτή συσκευή, ενώ ο όγκος είναι η ποσότητα εκείνη του τρισδιάστατου χώρου, την οποία δεν καταλαμβάνει το αέριο, δηλαδή ο όγκος εντός του θαλάμου δειγματοληψίας από τον οποίο εξαιρείται το αέριο. Ως εκ τούτου, ο όγκος που μετράται λαμβάνοντας υπόψη τη λεπτότερη κλίμακα της τραχύτητας της επιφάνειας εξαρτάται από το ατομικό ή μοριακό μέγεθος του αερίου. Ακριβώς για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται το ήλιο, όχι μόνο του μικρού του μεγέθους, αλλά κυρίως λόγω του ότι είναι αδρανές και ιδανικό. Ο υπολογισμός της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε με τον ακόλουθο τύπο:

$$Vp = Vc - Vr \left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \quad (4.4)$$



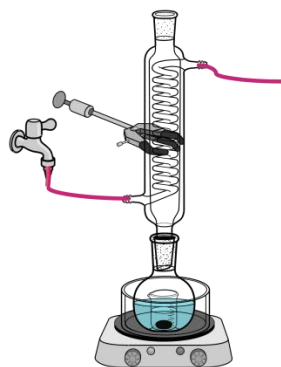
Εικόνα 4.27: Πυκνόμετρο με ροή ηλίου, της εταιρείας Quantachrome.

Για τη μέτρηση της **χημικής ανθεκτικότητας** των υάλων χρησιμοποιήθηκαν η πειραματική διάταξη που φαίνεται στην εικόνα (4.28) και η οποία περιλαμβάνει θερμαινόμενους αναδευτήρες, λουτρά ελαίου, βάσεις στήριξης και κάθετους ψυκτήρες, δηλαδή τη διάταξη θέρμανσης με επαναρροή. Αρχικά μετράται σε ζυγό ακριβείας η μάζα της υάλου και υπολογίζεται η επιφάνειά του. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη, η οποία περιλαμβάνει 100ml απεσταγμένο νερό και έπειτα η σφαιρική φιάλη με την υπό μελέτη ύαλο τοποθετείται σε λουτρό ελαίου στους 90°C. Η εξαγωγή του δείγματος γίνεται σε διάφορους χρόνους και αφού έχει απομακρυνθεί η υγρασία, μετράται εκ νέου η μάζα του.

Η χημική ανθεκτικότητα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{LogDR} == \log \frac{DW}{S \cdot t} \quad (4.5)$$

όπου DW είναι η απώλεια βάρους σε g, S είναι η επιφάνεια του δοκιμίου σε cm^2 , και t είναι ο χρόνος σε min.



Εικόνα 4.28: Σχηματική αναπαράσταση και πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων

4.7.2 Δοκιμές Έκπλυσης (Leaching Tests)

Η δοκιμή έκπλυσης αποτελεί μια συμπληρωματική μέθοδο με αυτή της χημικής ανθεκτικότητας. Πραγματοποιήθηκε, επομένως προκειμένου να διαπιστωθεί ο πιθανός ρυθμός απελευθέρωσης χρωμίου σε πραγματικές συνθήκες. Η διαδικασία στηρίχθηκε σε διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα του TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) και στη μέθοδο EN 12457-2 (European Standard Leaching Test) [143].

Η πειραματική διαδικασία για τις δοκιμές έκπλυσης περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

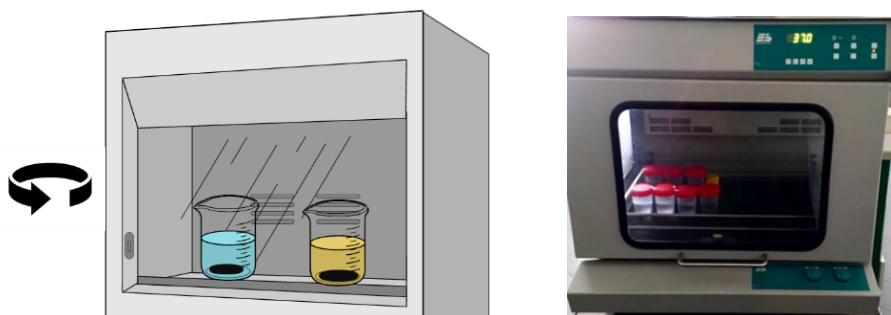
Μέθοδος EN 12457-2

Στη μέθοδο αυτή η βασική απαίτηση είναι η αναλογία υγρού προς στερεό θα πρέπει να είναι 10/1. Το δείγμα ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε δοχείο πολυαιθυλενίου στο οποίο προστέθηκε απιονισμένο νερό βασικού pH, ώστε να ικανοποιείται η αναλογία 10/1 και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε περιστροφικό αναδευτήρα της εταιρείας Edmund Buhler GmbH, με ρυθμό 120 rpm/min για 24 ώρες.

Μέθοδος TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Σχεδόν ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στη δεύτερη δοκιμή έκπλυσης, αυτή τη φορά σε όξινες συνθήκες. Η απαίτηση σε αυτή την περίπτωση ήταν η αναλογία υγρού προς στερεό να είναι 20/1, επομένως και πάλι το δείγμα ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε δοχείο πολυαιθυλενίου, στο οποίο αυτή τη φορά τοποθετήθηκε διάλυμα οξικού οξέος, το οποίο περιελάμβανε 5.7 g glacial acetic acid σε 1L απιονισμένου νερού. Το δοχείο τοποθετήθηκε σε περιστροφικό αναδευτήρα της ίδιας εταιρείας και αναδεύτηκε με ρυθμό 120 rpm, για χρονικό διάστημα 18 ωρών. Προηγουμένως μετρήθηκε το pH του διαλύματος, το οποίο ήταν 2.87.

Και στις δύο περιπτώσεις και μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος της ανάδευσης τα υπερκείμενα υγρά συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν, στη μεν περίπτωση του τρισθενούς χρωμίου με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, στη δε περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου ακολουθήθηκε η διαδικασία συμπλοκοποίησης του χρωμίου με διφαινυλοκαρβαζίδη, για να οριστεί το ποσοστό του χρωμίου που διέφυγε από το δείγμα.



Εικόνα 4.29: Σχηματική αναπαράσταση (δεξιά) και περιστροφικός αναδευτήρας της εταιρείας Edmund Buhler GmbH όπου πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές έκπλυσης.

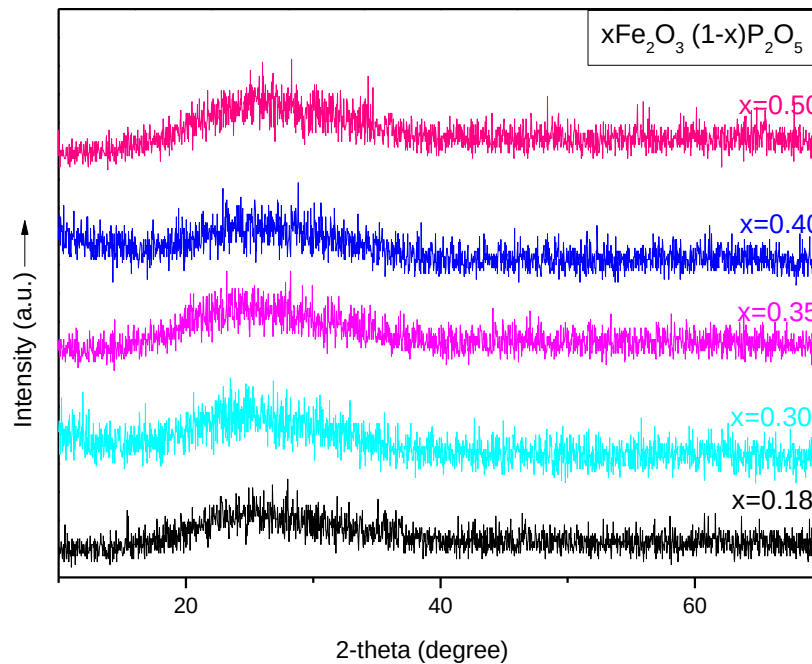
**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΣΥΣΤΗΜΑ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ
ΥΑΛΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ $(0.18 < x < 0.50)$**

5.1.Εισαγωγή

Το βασικό σύστημα που πραγματεύεται η εν λόγω διδακτορική διατριβή είναι το φωσφορικό σύστημα υάλων σιδήρου $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$). Πρόκειται για ένα σύστημα το οποίο έχει απασχολήσει εκτενώς ερευνητικά, καθώς αφενός οι υάλιοι του συστήματος παρουσιάζουν υψηλή χημική ανθεκτικότητα και αφετέρου η επίδραση των κατιόντων σιδήρου στη δομή και τις ιδιότητες των υάλων δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο επιχειρήθηκε μια λεπτομερής ανάλυση της ατομικής δομής των υάλων, μέσω φασματοσκοπιών Raman, μέσου, άπω υπερύθρου, και Mössbauer και επιχειρήθηκε η ταυτοποίηση των βασικών ταινιών και κορυφών των φασμάτων σε συγκεκριμένες δονήσεις των δομικών μονάδων του υαλώδους δικτυώματος, όπως επίσης και της γεωμετρίας και του περιβάλλοντος των κατιόντων σιδήρου. Αρχικά πιστοποιήθηκε η υαλώδης φύση των συστάσεων του συστήματος μέσω περίθλασης ακτινών- X, και κατόπιν μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε θερμική επεξεργασία με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Τέλος, έγιναν μετρήσεις πυκνότητας και χημικής ανθεκτικότητας.

5.2. Περίθλαση ακτινών- X

Προκειμένου να πιστοποιηθεί ο άμορφος χαρακτήρας της δομής των υάλων που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X. Η απουσία κρυσταλλικότητας είναι δυνατόν να διαπιστωθεί σε ένα βαθμό και από τις φασματοσκοπικές μετρήσεις Raman και IR, στις οποίες η ύπαρξη ταινιών με μεγάλο σχετικό εύρος είναι ενδεικτικό της υαλώδους δομής των υλικών. Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα ακτινών-X των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$), στα οποία είναι ξεκάθαρη η απουσία κορυφών ανάκλασης. Αντίθετα, σε καθένα από τα φάσματα είναι εμφανής μια ευρεία κορυφή αυξημένης έντασης στις $\sim 25^\circ$, χαρακτηριστική των άμορφων υλικών.



Εικόνα 5.1: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$)

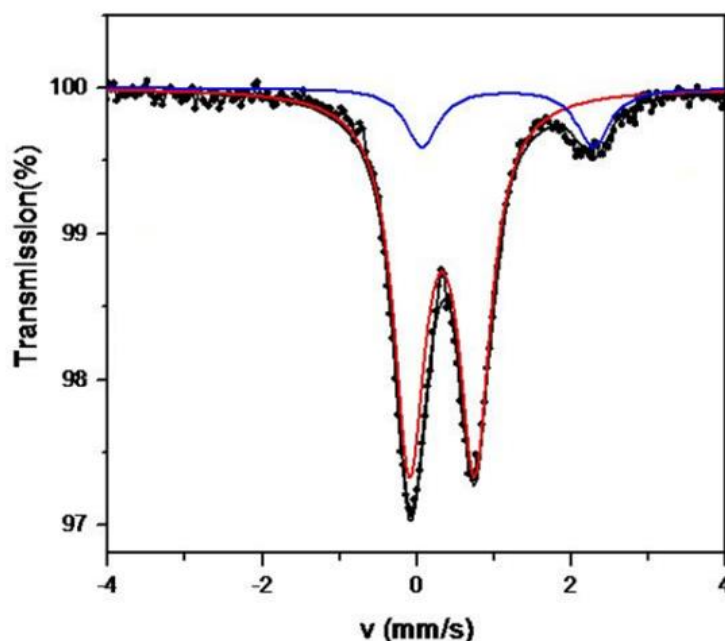
5.2.2. Στοιχειακή Ανάλυση XRF και Φασματοσκοπία Mössbauer

Προκειμένου να προσδιοριστεί η ακριβής σύσταση των υάλων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων- X (XRF). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείχνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.1.)

Πίνακας 5.1: Ονομαστικές συστάσεις των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) και % στοιχειακή συγκέντρωση μετά την ανάλυση XRF

ΣΥΣΤΑΣΗ (mol)	ΑΝΑΛΥΣΗ XRF (μ.ο % άτομα)	
	%Fe	%P
$0.18\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.82 \text{P}_2\text{O}_5$	-	-
$0.30\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.70 \text{P}_2\text{O}_5$	30,3	69,7
$0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.65 \text{P}_2\text{O}_5$	31,1	68,9
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (a)	40,2	59,8
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (b)	37,4	62,6
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (c)	39,9	60,1
$0.50\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.50 \text{P}_2\text{O}_5$	51,5	48,5

Η ανάλυση έδειξε ότι στα περισσότερα δείγματα, η ονομαστική και πραγματική σύσταση των τελικών υάλων ήταν παρόμοια (διαφορά 1-3%). Όμως δεν αρκεί μόνο η στοιχειακή ανάλυση προκειμένου να προσδιοριστεί με ακρίβεια η πραγματική σύσταση των υάλων, αλλά θα πρέπει να είναι γνωστό και το σθένος των ιόντων σιδήρου. Η αναλογία αυτή (και συνεπώς η αναλογία δισθενούς/τριθενούς σιδήρου) επηρεάζει σημαντικά το βαθμό τροποποίησης των υάλων σιδήρου και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται πιο αντιπροσωπευτικά ο λόγος O/P αντί του συνήθους %mol του τροποποιητικού οξειδίου (όπως παραδείγματος χάριν στις περιπτώσεις των οξειδίων αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών). Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ^{57}Fe Mössbauer σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην εικόνα 5.2 δείχνεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα Mössbauer (ύαλος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$) που έχει αναλυθεί με 2 συνιστώσες οι οποίες αντιστοιχούν στους δύο διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης του σιδήρου (Fe^{2+} και Fe^{3+}). Η προσομοίωση του πειραματικού φάσματος γίνεται με δύο συνιστώσες χαρακτηριστικών τιμών ισομερούς μετατόπισης (δ ή I.S.) 1,17 και 0,32mm/s, τετραπολικής αλληλεπίδρασης



Εικόνα 5.2: Χαρακτηριστικό φάσμα Mössbauer της υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$

(Q.S ή Δ) 2,22 και 0,84 mm/s που αποδίδονται σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αντιστοιχούν σε οκταεδρική ή στρεβλωμένη οκταεδρική σύνταξη και για τα ιόντα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου.[144]–[146]. Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά όλων των συστάσεων που παρασκευάστηκαν. Η σχετική συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου στην ύαλο αυτή υπολογίζεται σε 85% τρισθενή και 15% δισθενή σίδηρο με βάση την ανάλυση του φάσματος σε συνιστώσες δισθενούς (Fe^{2+}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}). Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2, ο σίδηρος στο εν λόγω φάσμα εμφανίζεται με δύο διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης (Fe^{2+} και Fe^{3+}) αν και οι αρχικές πρώτες ύλες περιελάμβαναν μόνο Fe_2O_3 , δηλαδή τρισθενή σίδηρο. Αυτό οφείλεται στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή. Μια πιθανή εξήγηση που έχει συζητηθεί και αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία συσχετίζεται με την χρήση του όξινο φωσφορικού αμμωνίου ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ως πηγή φωσφόρου [144],[147]. Είναι γενικά αληθές ότι εφόσον το τήγμα προέρχεται από πρώτες ύλες που περιέχουν όξινο φωσφορικό αμμώνιο ως πηγή για P_2O_5 , ακόμα και με ενδιάμεσο στάδιο ξήρανσης, δημιουργούνται σε αυτό αναγωγικές συνθήκες. [144]–[146]

Πίνακας 5.2: Ονομαστικές συστάσεις των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) και % αναλογία κατιόντων σιδήρου από φασματοσκοπία Mössbauer

ΣΥΣΤΑΣΗ	ΑΝΑΛΥΣΗ MÖSSBAUER	
(mol)	(%)	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}
$0.18\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.82 \text{P}_2\text{O}_5$	54	46
$0.30\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.70 \text{P}_2\text{O}_5$	43	57
$0.35\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.65 \text{P}_2\text{O}_5$	26	74
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (a)	19	81
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (b)	22	78
$0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ (c)	15	85
$0.50\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.50 \text{P}_2\text{O}_5$	40	60

Από τα δεδομένα του πίνακα παρατηρείται ότι με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου, το ποσοστό δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} μειώνεται εις βάρος του τρισθενή Fe^{3+} , το ποσοστό του οποίου σταδιακά αυξάνει, εκτός από την περίπτωση της υάλου $0.50 \text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ $0.50 \text{P}_2\text{O}_5$, στην οποία φαίνεται να αυξάνει εκ νέου. Γενικότερα, η αναλογία δισθενούς/ τρισθενούς σιδήρου διαφέρει από ύαλο σε ύαλο, καθώς αυτή εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες [33], [148]–[151] όπως είναι:

- η σύσταση,
- η θερμοκρασία τήξης πρώτων υλών
- η ατμόσφαιρα του φούρνου
- ο χρόνος παραμονής στο φούρνο
- η τεχνική τήξης

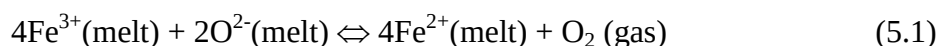
Μάλιστα, ο Ray και άλλοι [33] θεωρούν ότι η θερμοκρασία τήξης είναι σημαντικότερη από το χρόνο για τον έλεγχο της σύστασης και διευκρινίζουν ότι εάν υπάρχει σταθερή θερμοκρασία, ο χρόνος δε μεταβάλλει τα ποσοστά Fe^{2+} - Fe^{3+} για χρόνο παραπάνω από μία ώρα. Την ίδια άποψη συμμερίζονται και ο Karabulut και άλλοι[149] και ιδιαίτερα σε σχέση με τη θερμοκρασία τήξης, υποστηρίζουν ότι σε

μεγάλες θερμοκρασίες ή αναγωγική ατμόσφαιρα, το ποσοστό του Fe^{2+} αυξάνει εις βάρος του Fe^{3+} και μάλιστα το ποσοστό σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά.

Οι απόψεις αυτές φαίνεται ότι συνάδουν με τα πειραματικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα όσον αφορά στη σύσταση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ^{57}Fe Mossbauer, καθίσταται σαφές ότι τα ποσοστά δισθενούς/τριθενούς σιδήρου είναι διαφορετικά. Παρόλο που η παρασκευή των υάλων έχει πραγματοποιηθεί με την ίδια αρχική ονομαστική σύσταση, τις ίδιες πρώτες ύλες, με ίδιο χρόνο παραμονής στο φούρνο, ωστόσο οι συνθήκες διαφέρουν ελάχιστα. Δηλαδή, στην πρώτη περίπτωση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5(\text{a})$ δεν έχει προηγηθεί ξήρανση, στη δεύτερη περίπτωση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5(\text{b})$ η ατμόσφαιρα του φούρνου ήταν αναγωγική καθώς στο μείγμα προστέθηκε και 1% κ.β άνθρακας και στην τρίτη περίπτωση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5(\text{c})$ υπήρχε στο φούρνο ατμόσφαιρα οξυγόνου και είχε προηγηθεί ξήρανση.

Από την άλλη, στις άλλες δυαδικές συστάσεις υάλων ($0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$, $0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{P}_2\text{O}_5$, $0.30\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.70 \text{P}_2\text{O}_5$) οι συνθήκες παρασκευής είναι απολύτως όμοιες, αλλά μεταβάλλεται το ποσοστό του σιδήρου σε σχέση με το φώσφορο. Σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ πιθανός ο ισχυρισμός του Moustafa και άλλων[150], ότι δηλαδή η μείωση του ποσοστού του σιδήρου σε μία ύαλο ευνοεί την αναγωγή του τρισθενούς σε δισθενή.

Οι παραπάνω απόψεις ενισχύονται και από τον Fang και άλλους[151], συμπληρώνοντας ότι η οξειδοαναγωγική ισορροπία επιτυγχάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντιστρεπτή αντίδραση:



5.3.2. Προσδιορισμός λόγου O/P

Με βάση τη στοιχειακή ανάλυση XRF και τη φασματοσκοπία Mössbauer καθίσταται σαφές ότι η σύσταση των υάλων που παρασκευάστηκαν θα πρέπει να προσδιοριστεί εκ νέου, αυτή τη φορά με περισσότερη ακρίβεια. Για το λόγο αυτό, καθορίστηκε για όλες τις συστάσεις η αναλογία O/P, η οποία και θα χρησιμοποιείται από εδώ και στο εξής για καθεμία από τις συστάσεις που έχουν παρασκευαστεί. Αυτόν τον τρόπο προσδιορισμού του βαθμού τροποποίησης των φωσφορικών υάλων, έχουν προτείνει ο Brow και άλλοι[152] και αναφέρεται στο λόγο των ατόμων του οξυγόνου ως προς τα άτομα του φωσφόρου που περιέχονται στην δομή της υάλου όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.

Για την φωσφορική ύαλο $x\text{FeO}/y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$, ($z=1-x-y$) που περιέχει ως υαλοτροποποιητή ένα τρισθενές ή/και δισθενές κατιόν σιδήρου (Fe^{3+} ή/και Fe^{2+}) ο λόγος O/P δίνεται από τον πιο κάτω τύπο:

$$\text{O/P} = \frac{x+3y+5z}{2z} \quad (5.2)$$

Ο λόγος O/P είναι ιδιαίτερα χρήσιμος όταν απαιτείται σύγκριση των φωσφορικών υάλων όχι ως προς την περιεκτικότητα σε διάφορα οξείδια-υαλοτροποποιητές αλλά ως προς τον βαθμό της τροποποίησης, ανεξάρτητα από το είδος και το σθένος των υαλοτροποποιητών.

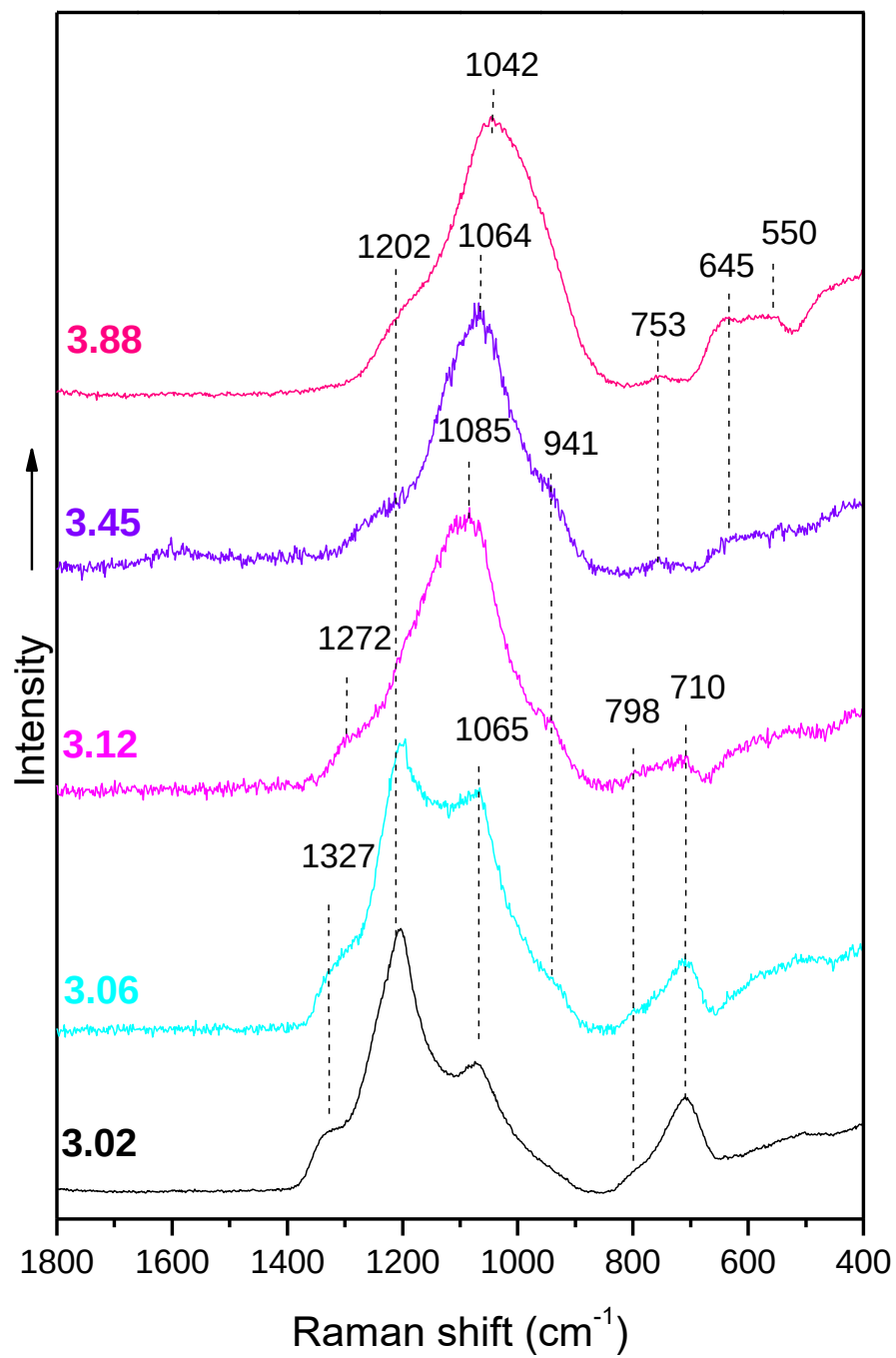
Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 5.3) φαίνονται συγκεντρωτικά η αναλογία σε % κατ' άτομο των υάλων σε Fe και P όπως υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF, το ποσοστό Fe(II) και Fe(III) όπως υπολογίστηκαν από τα φάσματα Mössbauer, η % κατά mol σύσταση των υάλων σε FeO, Fe₂O₃ και P₂O₅ και τέλος ο λόγος O/P που υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη την πραγματική σύσταση της υάλου και τα ποσοστά των Fe(II) και Fe(III).

Πίνακας 5.3: Αναλογία κατιόντων σιδήρου και φωσφόρου (%) από μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X και Mössbauer των υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) P_2O_5 ($0.18 < x < 0.50$).

ΣΥΣΤΑΣΗ	ΑΝΑΛΥΣΗ XRF		ΑΝΑΛΥΣΗ MÖSSBAUER		ΛΟΓΟΣ
(mol)	(%)		(%)		O/P
	Fe	P	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
0.18Fe ₂ O ₃ 0.82 P ₂ O ₅			54	46	3,02
0.30Fe ₂ O ₃ 0.70 P ₂ O ₅	30,30	69,70	43	57	3,06
0.35Fe ₂ O ₃ 0.65 P ₂ O ₅	31,06	68,94	26	74	3,12
0.40Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ (a)	40,24	59,76	19	81	3,45
0.40Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ (b)	37,40	62,60	22	78	3,33
0.40Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ (c)	39,99	60,01	15	85	3,45
0.50Fe ₂ O ₃ 0.50 P ₂ O ₅	51,54	48,46	40	60	3,88

5.3.3. Φάσματα Raman του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) P_2O_5 ($0.18 < x < 0.50$)

Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υάλων $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) P_2O_5 ($0.18 < x < 0.50$). Στην εικόνα δείχνεται για $x=0.40$, μόνο το φάσμα της υάλου 0.40Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ (c) καθώς τα φάσματα των υάλων 0.40Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ (a) και 0.40Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ (b), δεν παρουσίασαν σημαντική διαφοροποίηση.



Εικόνα 5.3: Φάσματα Raman των υάλων $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) με $3.02 \leq \text{O/P} \leq 3.88$)

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στις φωσφορικές υάλους σιδήρου παρουσιάζουν σχετικές αποκλίσεις στις αποδόσεις των ταινιών σε διάφορες δομικές μονάδες, ωστόσο οι δονήσεις των φωσφορικών τετράεδρων οι οποίες είναι οι σημαντικότερες στα φάσματα Raman προσδιορίζονται ως ακολούθως (Πίνακας 5.4):

Πίνακας 5.4. Συχνότητες ταινιών Raman και αποδόσεις σε χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης, ταινιών στα φάσματα των φωσφορικών υάλων σιδήρου (R1)[5.16]

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Απόδοση ταινιών
200-600	Κάμψεις δικτυώματος
680-720	$\nu_s(\text{P-O-P})$ συμμετρική έκταση (Q^2)
720-780	$\nu_s(\text{P-O-P})$ συμμετρική έκταση (Q^1)
990-1010	$\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$ συμμετρική έκταση (Q^0)
1030-1100	$\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ συμμετρική έκταση (Q^1)
~1200	$\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$ ασύμμετρη έκταση(Q^1)
1050-1210	$\nu_s(\text{PO}_2^-)$ συμμετρική έκταση (Q^2)
1250-1310	$\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ ασύμμετρη έκταση(Q^2)
1370	$\nu_s(\text{P=O})$ συμμετρική έκταση

Q^0 : ορθο-φωσφορικές μονάδες

Q^1 : πυρο-φωσφορικές μονάδες

Q^2 : μετα-φωσφορικές μονάδες

Q^3 : μονάδες με 1 αγεφύρωτο οξυγόνο-πολυφωσφορικές

Στο φάσμα της υάλου 0.18Fe₂O₃ 0.82 P₂O₅ με λόγο O/P =3.02 (εικόνα 5.3) η ισχυρότερη ταινία παρατηρείται στους 1202 cm⁻¹ και αποδίδεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ των μη γεφυρωμένων οξυγόνων(NBOs: Non -Bridging Oxygens) των μονάδων Q^2 [4], [153]–[155]. Η μικρότερης έντασης κορυφή στους 1065 cm⁻¹, αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις

έκτασης $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των μονάδων Q^1 [4], [154]–[158]. Η ταινία στους 710 cm^{-1} οφείλεται στις συμμετρικές εκτάσεις των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$ των γεφυρωμένων οξυγόνων [4], [155], [157], [159] που υπάρχουν στις φωσφορικές μονάδες Q^2 και συνδέουν τα φωσφορικά τετράεδρα PO_2O_2^- , ενώ ο μικρός ώμος που εμφανίζεται στα αριστερά της εν λόγω κορυφής, δηλαδή στους 798 cm^{-1} , αποδίδεται στις συμμετρικές εκτάσεις των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$, που υπάρχουν στις φωσφορικές μονάδες Q^1 [4], [144], [151], [153], [155]–[158], [160], [161]. Επίσης, ο ώμος στους 1320 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού φωσφόρου οξυγόνου, (P=O) [162], που υπάρχει στις φωσφορικές δομικές μονάδες Q^3 .

Στο φάσμα της υάλου $0.30\text{Fe}_2\text{O}_3\ 0.70\text{P}_2\text{O}_5$ και καθώς ο λόγος O/P αυξάνει από 3.02 σε 3.06, παρουσιάζονται οι ίδιες ταινίες, ωστόσο η ένταση της ταινίας στους 1065 cm^{-1} φαίνεται να αυξάνει. Η ταινία αυτή αποδόθηκε σε συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των μονάδων Q^1 , και η αύξηση της έντασής της μπορεί να εξηγηθεί μέσω της μικρής αύξησης του ποσοστού του υαλοτροποποιητή (οξείδιο του σιδήρου) που προκαλεί τη δημιουργία περισσότερων NBOs και επομένως την περεταίρω τροποποίηση των φωσφορικών μονάδων Q^2 σε Q^1 . Μια ακόμη διαφορά σε σχέση με το προηγούμενο φάσμα της υάλου με O/P = 3.02 είναι ο μικρής έντασης ώμος που εμφανίζεται στους 941 cm^{-1} και μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$ των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων Q^0 [2], [4], [144], [153]–[167]. Στους συγκεκριμένους λόγους O/P = 3.02 και 3.06 η δομική εικόνα των υάλων φαίνεται να βρίσκεται κοντά σε αυτή της μετα-φωσφορικής στοιχειομετρίας.

Το φάσμα της υάλου $0.35\text{Fe}_2\text{O}_3\ 0.65\text{P}_2\text{O}_5$ με λόγο O/P = 3.12, εμφανίζει αρκετές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα φάσματα των υάλων με O/P = 3.02 και 3.06. Αρχικά, η μεγαλύτερης έντασης ταινία στους 1202 cm^{-1} εμφανίζεται ως ώμος, ενώ κυρίαρχη ταινία του φάσματος είναι πλέον εκείνη στους 1085 cm^{-1} . Πρόκειται για την ίδια ταινία η οποία αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των μονάδων Q^1 , δηλαδή στους 1065 cm^{-1} , όμως ελαφρώς μετατοπισμένη λόγω της αλληλοεπικάλυψης με την ταινία στους 1202 cm^{-1} . Ταυτόχρονα, ο ώμος στις υψηλές συχνότητες (1327 cm^{-1}) ο οποίος εμφανιζόταν στα προηγούμενα φάσματα, απαντάται επίσης ελαφρώς μετατοπισμένος, και με μικρότερη ένταση στους 1272 cm^{-1} . Αυτές οι αλλαγές μπορούν επίσης να αποδοθούν στην αύξηση του ποσοστού του υαλοτροποποιητή. Ως γνωστόν, όταν σε ένα φωσφορικό τήγμα εισάγεται επιπλέον οξείδιο που δρα ως

τροποποιητής (π.χ. MO, M= δισθενές μέταλλο), τα επιπλέον οξυγόνα ενσωματώνονται ως μη γεφυρωμένα οξυγόνα στα φωσφορικά τετράεδρα μειώνοντας το μέσο μέγεθος των φωσφορικών αλυσίδων. Αναλυτικότερα ένα MO μετατρέπει δύο τετράεδρα Q^2 σε δύο Q^1 τετράεδρα, με το κατιόν του τροποποιητή (M) να ουδετεροποιεί τα δύο νέα μη γεφυρωμένα οξυγόνα. [155]



Στο συγκεκριμένο λόγο O/P=3.12 η δομική εικόνα της υάλου φαίνεται από μετα-φωσφορική να πλησιάζει την πυρο- φωσφορική.

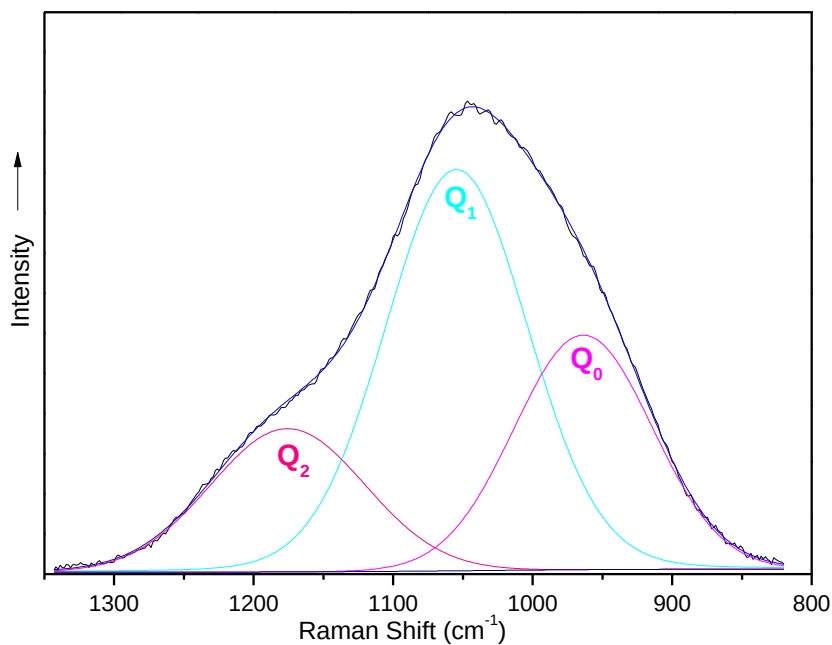
Το φάσμα της υάλου $0.40Fe_2O_3 \cdot 0.60 P_2O_5$ με λόγο O/P=3.45 είναι αρκετά παρόμοιο με το φάσμα της υάλου με λόγο O/P=3.12, ωστόσο η ένταση του μικρού ώμου που εμφανιζόταν στο προηγούμενο φάσμα στους 1200 cm^{-1} έχει σχεδόν μηδενιστεί, όπως επίσης και η ένταση της ταινίας στους 710 cm^{-1} , υποδηλώνοντας ότι οι μονάδες Q^2 έχουν πλέον σχεδόν εκλείψει από την δομή της υάλου. Μια ακόμη πληροφορία που ενισχύει τη σταδιακή μετατροπή της δομής από αυτή της στοιχειομετρίας μετα- σε πυρο- φωσφορική είναι και η αύξηση της έντασης της κορυφής στους 753 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε μονάδες Q^1 . Το φάσμα της υάλου $0.50Fe_2O_3 \cdot 0.50 P_2O_5$, με τον μεγαλύτερο λόγο O/P= 3.88 που παρασκευάστηκε, εμφανίζεται αρκετά διαφοροποιημένο σε σχέση με τα προηγούμενα φάσματα. Η ένταση του ώμου στους 1200 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων Q^2 φαίνεται να αυξάνει εκ νέου και παράλληλα η υψηλότερης έντασης ταινία στους 1064 cm^{-1} μετατοπίζεται πλέον στους 1042 cm^{-1} . Στις χαμηλότερες συχνότητες του φάσματος εμφανίζονται δυο νέες ταινίες στους 645 cm^{-1} και στους 550 cm^{-1} . Με βάση παλαιότερες μελέτες Raman μαγνητικών οξειδίων (μαγνητίτης, γ-οξείδιο του σιδήρου κλπ) [168] και μονοκρυστάλλου Fe_2O_3 [169] οι κορυφές αυτές πιθανότατα να οφείλονται σε δονήσεις Fe-O-Fe ή Fe-O, γεγονός που είναι ενδεικτικό της πιθανής δημιουργίας ενός εσωτερικού δικτυώματος τετραεδρικών ή και οκταεδρικών μονάδων Fe-O.

Η εξήγηση για αυτές τις φασματικές αλλαγές είναι αρκετά πολύπλοκη και δε μπορεί να εξηγηθεί με το «χημικά απλό» δομικό μοντέλο στο οποίο τα τετράεδρα Q^2 μετασχηματίζονται σε τετράεδρα Q^1 , τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε τετράεδρα Q^0 με αύξηση του λόγου O/P. Όπως είναι εμφανές και στα φάσματα της

εικόνας 5.3 υπάρχουν κορυφές ή ώμοι οι οποίοι επιδεικνύουν την αλληπικαλυπτόμενη παρουσία ταινιών των τετραέδρων Q^0 , Q^1 και Q^2 σε πυροφωσφορικές συστάσεις στις οποίες θα έπρεπε να κυριαρχούν οι ταινίες των τετραέδρων Q^1 . Αυτό είναι δυνατόν να εξηγηθεί βάσει μιας εξίσωσης ισορροπίας μεταξύ των πυρο-φωσφορικών ανιόντων Q^1 και των παραγώγων τους μονάδων Q^0 και Q^2 από την διάσπαση και συνένωσή τους στο τήγμα, ως ακολούθως:



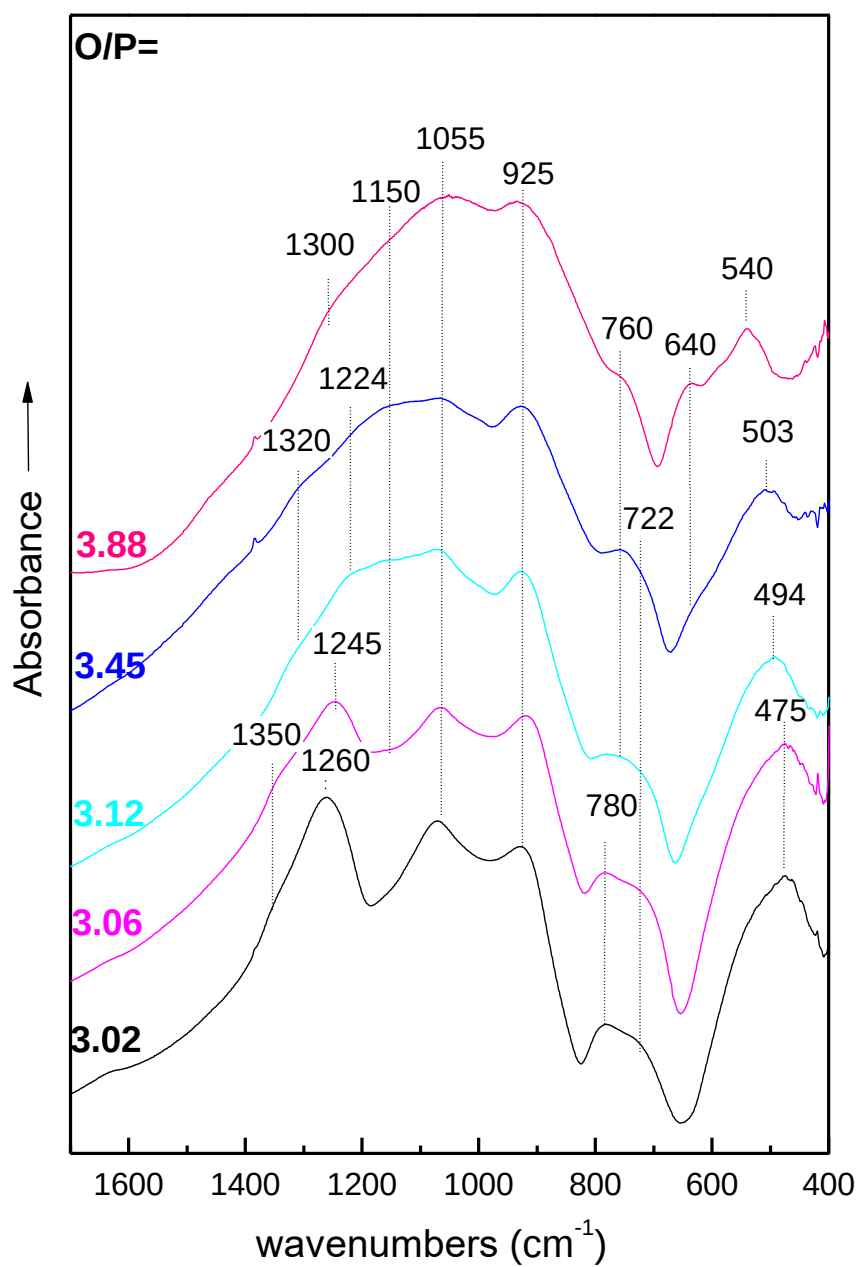
Μια τέτοια ισορροπία είναι δυνατό να εξηγή την επανεμφάνιση των ταινιών που αποδίδονται σε μετα-φωσφορικές αλυσίδες. Η ταινία που οφείλεται στις φωσφορικές μονάδες Q^1 παραμένει, αλλά φαίνεται να έχει μετατοπιστεί σε χαμηλότερες συχνότητες, ενώ παράλληλα η ένταση του ώμου στους 940cm^{-1} που αποδίδεται στις δονήσεις των φωσφορικών μονάδων Q^0 έχει αυξηθεί αισθητά σε συμφωνία με τη παραπάνω εξίσωση ισορροπίας. Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται, είναι ότι τα φωσφορικά τετράεδρα Q^1 κυριαρχούν μεν στα φωσφορικά ανιόντα που αποτελούν τις δομές αυτών των υάλων, αλλά τα τετράεδρα Q^0 και Q^2 είναι επίσης παρόντα. Οι σχετικές συγκεντρώσεις των εν λόγω τετραέδρων εξαρτώνται από το λόγο O/P των υάλων. Σύμφωνα με τους Zhang και Brow [154] η σχετική ένταση της κορυφής κοντά στους 1170 cm^{-1} αυξάνεται με την αύξηση του λόγου O/P, φθάνοντας στη μέγιστη τιμή όταν ο λόγος O/P φθάσει στο 3.5, ενώ στη συνέχεια μειώνεται εκ νέου. Έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση της έντασης πεδίου ενός μεταλλικού κατιόντος σε ένα πολυφωσφορικό τήγμα μετατοπίζει την αντίδραση της κατανομής θέσης προς τα δεξιά, αυξάνοντας τη δομική πολυπλοκότητα της υάλου. Ωστόσο, η λήψη ποσοτικών μετρήσεων κατανομής θέσεων είναι αρκετά δύσκολη, λόγω των αλληπικαλυπτόμενων ταινιών που αναφέρθηκαν προηγουμένως, αποτέλεσμα των διαφορετικών συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων έκτασης που σχετίζονται με τα διαφορετικά τετράεδρα[154]. Για την καλύτερη απεικόνιση και διερεύνηση των πιθανών αλληλεπικαλυπτομένων ταινιών στο φάσμα της υάλου με λόγο O/P=3.88 πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε συνιστώσες κορυφές (curve fitting) με το πρόγραμμα Winspec, η οποία δείχνεται στην εικόνα 5.4. Όπως φαίνεται η ανάλυση του φάσματος σε συνιστώσες ταινίες αποκαλύπτει τρεις ταινίες σε συμφωνία όσων αναφέρθηκαν παραπάνω σε συχνότητες που αποδόθηκαν στις δονήσεις των μονάδων Q^2 , Q^1 και Q^0 .



Εικόνα 5.4: Ανάλυση του φάσματος Raman σε συνιστώσες, της φωσφορικής υάλου σιδήρου $0.50\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.50\text{P}_2\text{O}_5$ με $\text{O}/\text{P}=3.88$

5.3.4 Φάσματα Υπερύθρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$)

Στην εικόνα 5.5 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$).



Εικόνα 5.5: Φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) με $3.02 \leq \text{O/P} \leq 3.88$

Το φάσμα της υάλου 0.18 FeO/Fe₂O₃ 0.82 P₂O₅ με λόγο O/P= 3.02 χαρακτηρίζεται από πέντε μεγάλης έντασης ταινίες και δύο μικρούς ώμους. Ο μικρός ώμος στους 1350 cm⁻¹ αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού φωσφόρου οξυγόνου, $\nu_{\text{asym}}(\text{P}=\text{O})$, που υπάρχει στις Q³ φωσφορικές δομικές μονάδες [146], [164], [170]–[172]. Η ισχυρή απορρόφηση στους 1260 cm⁻¹ αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των Q² φωσφορικών μονάδων, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^{-1})$ και στις συμμετρικές δονήσεις $\nu_{\text{sym}}(\text{P}=\text{O})$ των μονάδων Q³ [146], [173]. Στους 925 cm⁻¹ παρατηρείται ισχυρής έντασης ταινία, η οποία αποδίδεται στις ασύμμετρες εκτάσεις των γεφυρών $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ των φωσφορικών δομικών μονάδων Qⁿ (n=1,2,3) [146], [173]–[178]. Στις ίδιες μονάδες οφείλονται και οι κορυφές στους 780 και 722 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται επίσης στις δονήσεις των γεφυρών, αλλά των συμμετρικών εκτάσεων, $\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ [164], [173], [177]–[180]. Επίσης, παρατηρείται μια μεγάλης έντασης κορυφή στους 475 cm⁻¹, η οποία οφείλει την εμφάνισή της στις δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος και πιο συγκεκριμένα στις δονήσεις κάμψης O-P-O [149], [164], [170]–[172], [176]–[178], [180], [181]. Στην περιοχή 980-1150 cm⁻¹ εμφανίζονται οι απορροφήσεις των λεγόμενων ιοντικών δεσμών (P-O⁻). Αυτοί οι δεσμοί μπορεί να σχηματιστούν σε τετράεδρα Q¹, Q⁰, αλλά και στις άκρες των αλυσίδων Q² και δημιουργούν τερματικά αγεφύρωτα οξυγόνα. Πιο συγκεκριμένα: μεταξύ 980-1000 cm⁻¹ εντοπίζονται οι ασύμμετρες δονήσεις, μεταξύ 1075-1090 cm⁻¹ οι συμμετρικές έκτασης αντίστοιχα των μονάδων (PO₄)³⁻ ή Q⁰ [150], [170], [177], [182]–[187]. Ομοίως στους ~1100 με 1130 cm⁻¹ εντοπίζονται οι ασύμμετρες δονήσεις P-O⁻ των τερματικών οξυγόνων των μονάδων Q¹ $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)^{2-}$ και των μονάδων Q². Ειδικότερα η απόδοση της απορρόφησης στους 1055 cm⁻¹ έχει προκαλέσει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον, αφού πιθανότατα οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης (PO₃)²⁻ των πυρο-φωσφορικών ομάδων Q¹, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)^{2-}$ [176],[173], ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων Q², $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2^{-1})$ [174].

Η ύαλος 0.30Fe₂O₃ 0.70 P₂O₅ με λόγο O/P= 3.06 εμφανίζει σχεδόν ίδιο φάσμα απορρόφησης με την ύαλο 0.18Fe₂O₃ 0.82 P₂O₅ (λόγος O/P=3.02). Η μόνη διαφορά που παρατηρείται οφείλεται στην ταινία στους 1260 cm⁻¹ η οποία αποδόθηκε προηγουμένως στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των Q² φωσφορικών μονάδων, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^{-1})$, η οποία εμφανίζει μια μικρή μετατόπιση (1245 cm⁻¹). Επιπλέον, φαίνεται

να κάνει την εμφάνισή της μια νέα ταινία, μικρής έντασης, στους 1150cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των πυρο-φωσφορικών μονάδων, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{-2})$ [2], [170], [174], [179]. Η εμφάνιση της εν λόγω ταινίας- η οποία γίνεται ακόμη πιο έντονη για μεγαλύτερους λόγους O/P, είναι πιθανότατα αποτέλεσμα της διάσπασης των φωσφορικών αλυσίδων με παράλληλη αύξηση του αριθμού των τερματικών φωσφορικών μονάδων PO_3^{-2} . Ταυτόχρονα υποδηλώνει ότι με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στην ύαλο, αναπτύσσεται ένα φωσφορικό δικτύωμα μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης.

Με περαιτέρω αύξηση του λόγου O/P σε 3.12, το φάσμα υπερύθρου της ύαλου $0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{P}_2\text{O}_5$ εμφανίζεται αρκετά διαφοροποιημένο σε σχέση με αυτά των δυο προηγούμενων συστάσεων. Η ταινία που αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των φωσφορικών μονάδων Q^2 , $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^{-1})$, μετατοπίζεται ακόμη περισσότερο, από τους 1245cm^{-1} στους 1220cm^{-1} και η ένταση της ταινίας στους 1150cm^{-1} , που αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των φωσφορικών μονάδων Q^1 , $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{-2})$, αυξάνεται αισθητά. Οι ταινίες στους 1071cm^{-1} και στους 925cm^{-1} , φαίνεται να μην μεταβάλλονται ούτε ως προς την συχνότητα απορρόφησης ούτε ως προς την ένταση. Η ένταση της ταινίας στους 780cm^{-1} , που οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$, φαίνεται να έχει μετατοπιστεί ελαφρώς στους 760cm^{-1} , όπως επίσης ελαφρά μετατόπιση σε μεγαλύτερες συχνότητες φαίνεται να έχει υποστεί και η ταινία η οποία αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος, από 475cm^{-1} σε 494cm^{-1} . Οι αλλαγές τέτοιου είδους των εντάσεων και των συχνοτήτων των ταινιών απορρόφησης είναι αναμενόμενες, εφόσον η σύσταση φαίνεται να μετασχηματίζεται από μετα- σε πυρο-φωσφορική.

Το φάσμα της ύαλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ με λόγο O/P 3.45, είναι γενικά παρόμοιο με εκείνο της ύαλου $0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.65 \text{P}_2\text{O}_5$, με διαφορά την ένταση της ταινίας στους 1224cm^{-1} που οφείλεται σε δονήσεις των φωσφορικών μονάδων Q^2 και η οποία έχει μειωθεί, σε αντίθεση με την ένταση της ταινίας στους 1150cm^{-1} , η οποία έχει αυξηθεί. Τα χαρακτηριστικά των ταινιών 1055cm^{-1} και 925cm^{-1} φαίνονται αμετάβλητα, ενώ σε χαμηλότερες συχνότητες οι ταινίες παρουσιάζουν σχετικές αλλαγές. Η ένταση της ταινίας των συμμετρικών δονήσεων των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$ στους 730cm^{-1} έχει αυξηθεί, ενώ οι δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού

πλέγματος εμφανίζονται στους 510cm^{-1} . Ορισμένοι ερευνητές αποδίδουν την ένταση αυτής της ταινίας σε δονήσεις $(\text{PO}_4)^{3-}$ των απομονωμένων μονάδων Q^0 όταν το ποσοστό του σιδήρου αυξάνεται [171], [174], [180], [183]. Σε κάθε περίπτωση, φαίνεται πως με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου και του λόγου O/P, λαμβάνει χώρα περαιτέρω τροποποίηση του φωσφορικού δικτυώματος.

Τέλος, το φάσμα της υάλου $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.50 \text{P}_2\text{O}_5$ με αναλογία O/P 3.88 εμφανίζεται διαφοροποιημένο σε σχέση με τα προηγούμενα φάσματα, ιδιαίτερα όσον αφορά στις χαμηλές συχνότητες ($700\text{-}400\text{cm}^{-1}$). Στις υψηλότερες συχνότητες, δηλαδή στην περιοχή $700\text{-}1330\text{cm}^{-1}$, υπάρχει μεγάλη αλληλοεπικάλυψη των κορυφών, τόση που είναι σχεδόν δυσδιάκριτες. Τα μέγιστά τους φαίνεται να συμπίπτουν με αυτά του προηγούμενου φάσματος, εκτός από την ταινία των μονάδων Q^3 , η οποία φαίνεται να μετατοπίζεται σε ακόμη χαμηλότερη συχνότητα, δηλαδή στους 1300 cm^{-1} . Πάντως, στις χαμηλότερες συχνότητες οι διαφορές είναι εμφανείς με τη νέα ταινία στους 640 cm^{-1} να αυξάνει σε ένταση και την ταινία στους 503 cm^{-1} να μετατοπίζεται στους 540cm^{-1} .

Σε γενικές γραμμές στα φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων που αναλύθηκαν προηγουμένως, είναι δυνατόν να προκύψουν ορισμένες διαπιστώσεις. Οι συστηματικές αλλαγές στο φάσμα υπερύθρου των υάλων υποδεικνύει τον αποπολυμερισμό του φωσφορικού δικτυώματος με την προσθήκη σιδήρου. Ο μετασχηματισμός από τρισδιάστατο φωσφορικό δίκτυο P_2O_5 σε δομική μορφή αλυσίδων μιας μετα-φωσφορικής υάλου αποδεικνύεται από τη σταδιακή μετατόπιση και σχεδόν εξαφάνιση του χαρακτηριστικού ώμου στους $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ των μονάδων Q^3 . Παρατηρήθηκε ότι με την επιπλέον αύξηση του ποσοστού του σιδήρου η συχνότητα του διπλού δεσμού $\nu(\text{P}=\text{O})$ σταδιακά μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και σε μελέτη φασμάτων υπερύθρου δυαδικών υπερ- φωσφορικών υάλων λιθίου και αποδόθηκε στη μετατόπιση του π-δεσμού των Q^3 μονάδων, ως αποτέλεσμα του σχηματισμού μη γεφυρωμένων οξυγόνων, καταλήγοντας σε μεγαλύτερο μήκος δεσμού $\text{P}=\text{O}$ [172]. Επομένως, η μετατόπιση αυτή του διπλού δεσμού σε χαμηλότερες συχνότητες καθώς αυξάνει το ποσοστό του σιδήρου, είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στη μειωμένη σταθερά ισχύος force constant μεταξύ του φώσφορου και του οξυγόνου [146].

Επίσης, μια ακόμη διαπίστωση που προκαλεί ιδιαίτερη εντύπωση αποτελούν οι ταινίες που αποδίδονται στις πυρο-φωσφορικές μονάδες Q^1 . Καθώς η τροποποίηση του φωσφορικού δικτύωματος αυξάνει και η σύσταση κινείται από μετα- σε πυροφωσφορική, γεγονός το οποίο πιστοποιείται και από τα φάσματα Raman των υάλων, το αναμενόμενο θα ήταν οι συχνότητες των ασύμμετρων και συμμετρικών P-O-P ταινιών των μονάδων Q^1 στους 925 cm^{-1} και 760 cm^{-1} να παρουσίαζαν αύξηση. Ωστόσο, παρατηρείται ότι στο φάσμα παραμένουν σχετικά σταθερές. Αυτή η διαπίστωση είναι δυνατόν να οφείλεται σε δύο λόγους. Ο πρώτος είναι ότι ο σίδηρος έχει αμελητέα επίδραση στις δονήσεις εντός των αλυσίδων [146]. Σε αυτό το πλαίσιο, οι Suzuya et al [188] επεσήμαναν ότι η προσθήκη οξειδίων τροποποιητών στο $\nu\text{-P}_2\text{O}_5$ έχει μικρή επίδραση στη δόμηση μικρής εμβέλειας της βασικής PO_4 τετραεδρικής μονάδας, αλλά κυρίως επηρεάζει την ενδιάμεσης εμβέλειας δομή [188]. Σύμφωνα με άλλους ερευνητές ο σίδηρος έχει αμελητέα επίδραση, καθώς, ενδεχομένως να σχηματίζει το δικό του πλέγμα το οποίο παρουσιάζει ταινίες απορρόφησης σε αυτή τη περιοχή [150], [151], [174], οι οποίες λόγω της μεγάλης διαπλάτυνσης της απορρόφησης δεν διακρίνονται. Ο δεύτερος λόγος που οι φωσφορικές αλυσίδες των μονάδων Q^1 δεν αυξάνουν είναι εξαιτίας του γεγονότος ότι με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου και με δεδομένη τη μεγάλη επίδραση αποπολυμερισμού που κατέχει, διαρρηγνύει τις φωσφορικές αλυσίδες P-O-P, δημιουργώντας πιο ανθεκτικούς P-O-Fe δεσμούς [174], [182], [187], [189]. Μάλιστα, αυτή η αντικατάσταση προκαλεί μείωση του μήκους των φωσφορικών αλυσίδων και ενδυνάμωση των διασυνδέσεών τους στο υαλώδες δικτύωμα [165].

5.3.5. Φάσματα Άπω Υπερύθρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) P_2O_5 ($0.18 < x < 0.50$)

Από την ανάλυση των φασμάτων Raman και μέσου υπερύθρου, εξήχθησαν σημαντικές πληροφορίες για το υαλώδες δικτύωμα των υάλων και για το πώς αυτό τροποποιείται με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου. Ωστόσο, από τα φάσματα αυτά δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η ισχύς και παράλληλα να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις του φωσφορικού πλέγματος και των κατιόντων σιδήρου. Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους οι οποίες επηρεάζουν το σχηματισμό μιας υάλου

είναι η ανάγκη των κατιόντων –τροποποιητών να δημιουργήσουν περιβάλλοντα συντονισμού με το κατάλληλο μέγεθος και πυκνότητα φορτίου. Ο σχηματισμός τέτοιου είδους χαρακτηριστικών θέσεων για τα ιόντα τροποποιητών είναι δυνατόν να αποκαλυφθεί με τεχνικές όπως EXAFS [190], φασματοσκοπία άπω υπερύθρου[191] και σκέδαση νετρονίων [192]. Η γνώση τοπικού περιβάλλοντος γύρω από τα μεταλλικά κατιόντα στις υάλους χρίζει ιδιαίτερης σημασίας για την κατανόηση ιδιοτήτων όπως είναι η ιοντική αγωγιμότητα και ιδιότητες των κέντρου χρωμάτων, γι' αυτό και χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία άπω υπερύθρου. Η δραστηριότητα των κινήσεων των κατιόντων στα φάσματα άπω υπερύθρου παρέχει μια ακριβή μέτρηση για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων και των ανιοντικών θέσεων του φωσφορικού δικτυώματος. Η μέτρηση οφείλεται στο γεγονός ότι η συχνότητα της κίνησης του κατιόντος εξαρτάται- μεταξύ άλλων παραγόντων- από την πυκνότητα φορτίου της ανιοντικής θέσης η οποία φιλοξενεί το μεταλλικό ιόν. [193].

Τα φάσματα άπω υπερύθρου μελετήθηκαν αρχικά από τους Risen και Exarhos [194] για μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών μεταφωσφορικών υάλων. Παρατηρήθηκε ότι τα μεταλλικά κατιόντα στις υαλώδεις μήτρες αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές κορυφές στο άπω υπέρυθρο, εξαιτίας των δονήσεών τους στις θέσεις του υαλώδους δικτυώματος. Έκτοτε, οι κορυφές της κίνησης των κατιόντων μελετήθηκαν σε φάσματα άπω υπερύθρου άλλων υαλωδών συστημάτων και αποδεικνύοντας σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά στην κατανόηση πληθώρας φαινομένων στις υάλους, όπως παραδείγματος χάριν η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η πυκνότητα, η χημική ανθεκτικότητα κ.α.

Στη συνέχεια, οι E.I. Kamitsos και G.D Chrysikos [195] τόνισαν ότι στα συστήματα κρυσταλλικών βορικών ενώσεων, κάθε συγκεκριμένο κατιόν αλκαλίου έχει μια προτιμητέα γεωμετρία σύνταξης συμπεριλαμβανομένων των περιπτώσεων που ένα κατιόν καταλαμβάνει διαφορετικές θέσεις σύνταξης (CN) στον ίδιο κρύσταλλο[196], [197]. Η σύνταξη είναι δυνατόν, ως γνωστόν να είναι τετραεδρική, οκταεδρική ή κυβική. Από την άλλη, αποτελέσματα ερευνών έχουν δείξει ότι ο αριθμός σύνταξης των κατιόντων σε υάλους και κρυστάλλους είναι παρόμοιος. Ειδικότερα για βορικές υάλους αλκαλίων οι Καμίτσος και Χρυσικός [198] υποστήριξαν ότι υπάρχει εξάρτηση των φασμάτων Far- infrared από το περιεχόμενο της υάλου σε αλκάλιο (x), για υάλους του ίδιου κατιόντος (M= Na, K) και ότι

παρατηρείται μια συστηματική αύξηση της συχνότητας και της έντασης της κορυφής δόνησης του κατιόντος με αύξηση του x . Επομένως, καθώς το μέγεθος του κατιόντος αυξάνει, ο αριθμός σύνταξης του κατιόντος αυξάνει επίσης [196].

Αυτή η άποψη είναι αρκετά σημαντική, ιδιαίτερα εάν συνδυαστεί με θεωρίες που ισχύουν όσον αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα στις υάλους. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τη θεωρία τυχαίων θέσεων (Random Site Model), καθώς και τη θεωρία ασθενών ηλεκτρολυτών (Weak Electrolyte Model) θα πρέπει υποθετικά να υπάρχει μία ή δύο κατανομές θέσεων- υποδοχέων των κατιόντων. Μάλιστα, οι ίδιοι ερευνητές,[198] συνδέουν τα ευρήματά τους με τις δύο αυτές θεωρίες, υποστηρίζοντας ότι τα κατιόντα των αλκαλίων φαίνεται να σχετίζονται με δύο διαφορετικά ανιοντικά περιβάλλοντα διαφορετικής ιοντικής ισχύος, σε συμφωνία με τη θεωρία ασθενών ηλεκτρολυτών η οποία πραγματοποιεί διάκριση των κατιόντων σε ευκίνητα και ακίνητα. Σε κάθε ένα από τα περιβάλλοντα αυτά η θέση των ιόντων είναι ιοντικού χαρακτήρα και ευρέως κατανεμημένη, όπως άλλωστε ορίζει η θεωρία τυχαίων θέσεων.

Εάν, λοιπόν θεωρηθεί ότι τα κατιόντα αλκαλίων καταλαμβάνουν θέσεις αυξανόμενου του μεγέθους τους με $CN=4, 6$ και 8 , και οι ανιοντικές αυτές θέσεις είναι ιδανικά τετραεδρικές (T_d), οκταεδρικές ή κυβικές (O_h), τότε, με βάση τη θεωρία ομάδων η πρόβλεψη για τις αναγώγιμες αναπαραστάσεις για τους τρόπους δόνησης-έκτασης (M)- O (θέσης), θα είναι οι εξής ακόλουθες:

$$\text{Τετραεδρική γεωμετρία: } \Gamma_{\text{red}} = A_1(R) + T_2(IR, R) \quad (5.5)$$

$$\text{Οκταεδρική γεωμετρία: } \Gamma_{\text{red}} = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1u}(IR) \quad (5.6)$$

$$\text{Κυβική γεωμετρία: } \Gamma_{\text{red}} = A_{1g}(R) + A_{2u}(ia) + T_{2g}(R) + T_{1u}(IR) \quad (5.7)$$

όπου IR , R και ia αντιπροσωπεύουν μια ενεργή δόνηση στο υπέρυθρο, ενεργή και ανενεργή δόνηση στο Raman αντίστοιχα. Από τις παραπάνω εξισώσεις φαίνεται ότι στο υπέρυθρο εμφανίζεται μια μόνο ενεργή δόνηση και αυτή είναι τριπλά εκφυλισμένη (T). Καθώς οι ανιοντικές θέσεις στις υάλους δεν είναι ποτέ κανονικές και παρουσιάζουν ένα βαθμό παραμόρφωσης, μπορεί η συμμετρία της θέσης να μειωθεί και να προκληθεί διαχωρισμός (splitting) των T τρόπων δόνησης. Για παράδειγμα, η δόνηση T_2 για τη θέση T_d μπορεί να δώσει δύο (2) ενεργές συνιστώσες

στο υπέρυθρο (A_1 και E) με βάση την συμμετρία θέσης C_{3v} , ενώ περαιτέρω μείωση της συμμετρίας σε C_{2v} μπορεί να διαχωρίσει την T σε άλλες τρεις ενεργές δονήσεις στο υπέρυθρο (A_1 , B_1 , B_2). Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε ζεολίθους που περιέχουν νάτριο όπου ο διαχωρισμός των απορροφήσεων μετρήθηκε $\sim 30\text{cm}^{-1}$ ενώ ο λόγος των εντάσεων μετρήθηκε παράλληλα περίπου πέντε (5) [195].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι θέσεις των ιόντων στα φάσματα άπω υπέρυθρου είναι ευρέως κατανεμημένες και οι ταινίες των δονήσεων αυτών είναι αρκετά ασύμμετρες. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός της ευρείας κατανομής πλεγματοειδών θέσεων που χαρακτηρίζει τα άμορφα υλικά [33]. Έτσι, προκειμένου να κατανοηθεί αυτού του είδους η ασύμμετρία η οποία παρουσιάζεται στις ταινίες των φασμάτων άπω υπέρυθρου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε συνιστώσες κορυφές, όπως ενδείκνυται από τη διεθνή βιβλιογραφία. Ειδικότερα, ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε βορικές υάλους αλκαλίων, αναδεικνύει την ύπαρξη δύο συνιστωσών κατανομών ν_H και ν_L , οι οποίες αφορούν στα μέγιστα των συνιστωσών κορυφών υψηλότερης και χαμηλότερης συχνότητας αντίστοιχα [33]. Η περιγραφή των φασμάτων υπέρυθρου με δύο ταινίες γνωστές ως ταινίες κίνησης κατιόντων (cation motion bands) έχει γίνει και για βορικές υάλους αλκαλικών γαιών [196], φωσφορικές υάλους αργύρου [196], πυριτικές υάλους αλκαλίων [195], γερμανικές υάλους ρουβιδίου και καλίου [199] και φωσφορικές υάλους σιδήρου [200]–[202]. Οι συχνότητες και τα ημιέρη των ταινιών L και H παρουσιάζουν μεγάλη εξάρτηση από το είδος του κατιόντος σε όλες τις βορικές και φωσφορικές υάλους. Αυτή άποψη έχει παρατηρηθεί από πληθώρα ερευνητών [33], [193], [195], [196], [198]–[201], [203], οι οποίοι συμπλήρωσαν ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση των συχνοτήτων των ν_H και ν_L με το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας της μάζας του κάθε κατιόντος ($M_c^{-1/2}$). Συνεπώς και οι δύο κορυφές προέρχονται από δονητικούς τρόπους οι οποίοι εμπεριέχουν την κίνηση των μεταλλικών κατιόντων και παράλληλα η ανηγμένη μάζα της δόνησης μ , μπορεί να προσεγγιστεί από τη μάζα του κατιόντος, $\mu \approx M_c$. Σε μια πρώτη προσέγγιση αυτό σημαίνει ότι το κατιόν δονείται ενάντια σε μια απείρως σκληρή και επομένως αρκετά συμπαγή ανιοντική θέση. Η προσέγγιση αυτή κρίνεται λογική, με δεδομένο ότι τα άτομα οξυγόνου που αποτελούν την ανιοντική θέση δεν είναι ελεύθερα, αλλά δεσμευμένα με τα άτομα βορίου ή φωσφόρου σε μεγάλες και μαζικές υπερδομικές μονάδες [195].

Μια απλοποιημένη έκδοση του δυναμικού Born-Mayer έχει αναλυθεί από τον Kittel [204] και φαίνεται να έρχεται σε συμφωνία ανάμεσα σε υπολογισμένες και παρατηρούμενες ενέργειες συνεκτικότητας σε ιονικούς κρυστάλλους. Για τα περισσότερα από τα μεταλλικά κατιόντα, η αλληλεπίδραση μεταξύ του κατιόντος και της δομικής πολυφωσφορικής αλυσίδας είναι κατά κύριο λόγο ιοντική. Ως εκ τούτου, είναι απολύτως λογικό να συμπεριληφθεί το εν λόγω δυναμικό σε μια εξίσωση που αφορά στη σχέση μεταξύ των συχνοτήτων του πειραματικού κατιόντος και τις θεμελιώδεις ιονικές παραμέτρους (μάζα, φορτίο και ιοντική ακτίνα). Η δυναμική ενέργεια κατέχει δύο όρους. Ο πρώτος αναπαριστά την ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα σε ιόντα αντίθετου φορτίου και ενίοτε ονομάζεται ενέργεια Madelung στους κρυστάλλους. Ο δεύτερος αναπαριστά την άπωση και προέρχεται από την αρχή αποκλεισμού του Pauli ή πιο απλά την άπωση ηλεκτρονίων του Coulomb [201].

Η συχνότητα δόνησης των κατιόντων (ν) στις υάλους οξειδίων (ταινίες H και L) έχει περιγραφεί [33] από την παρακάτω εξίσωση για όλες τις δυνατές γεωμετρίες και αριθμούς σύνταξης των κατιόντων:

$$\nu^2 = [\alpha / 48\pi^2 c^2 \epsilon_0] [(r_0/\rho) - 2] [q_C q_A / \mu r_0^3] \quad (5.8)$$

όπου:

q_C και q_A = τα φορτία κατιόντος και ανιοντικής θέσης,

μ = η ανηγμένη μάζα,

r_0 = η απόσταση ισορροπίας κατιόντος-οξυγόνου,

α = μια pseudo-σταθερά Madelung,

ρ = η απωστική παράμετρος στο δυναμικό Born-Mayer,

c = η ταχύτητα του φωτός και

ϵ_0 = η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Ανάλογα έχει δειχθεί ότι η ολοκληρωμένη απορρόφηση $\langle A \rangle$ των ταινιών H και L

δίδεται από την εξίσωση:

$$\langle A \rangle = (1/12\pi c^2) N q_{\text{eff}}^2 \quad (5.9)$$

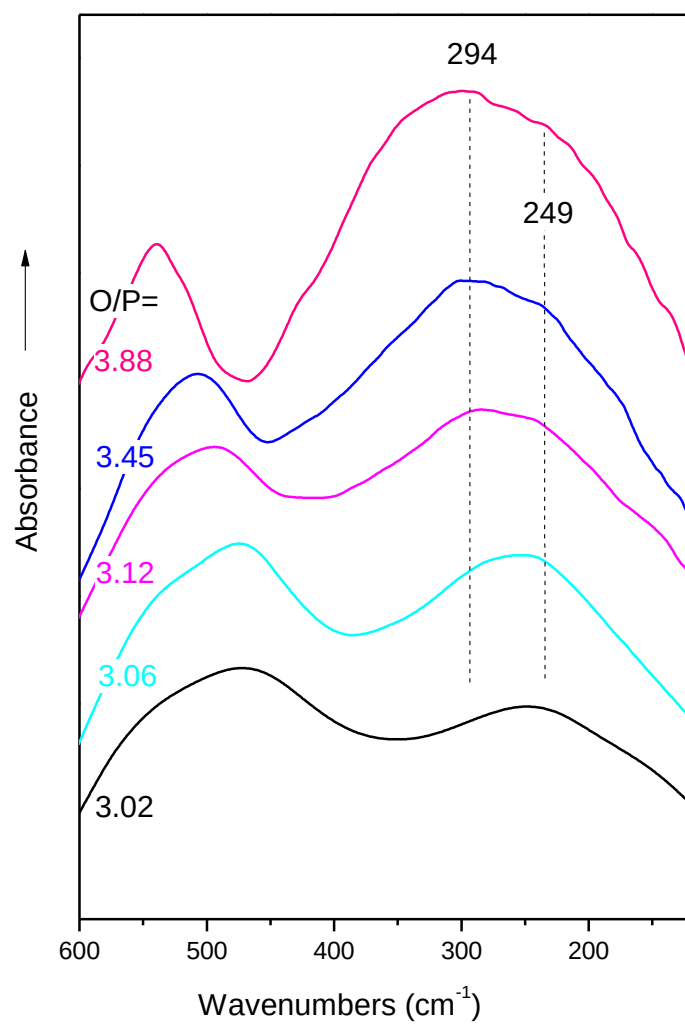
Όπου:

N = ο αριθμός των ταλαντωτών κατιόντων και

q_{eff} = το ενεργό φορτίο των αλληλεπιδράσεων που εκφράζεται ως:

$$q_{\text{eff}}^2 = q_C q_A \quad (5.10)$$

Στην εικόνα 5.6 παρουσιάζονται τα φάσματα άπω υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου στην περιοχών των 600- 100 cm^{-1} , τα οποία υπέστησαν εξομάλυνση με το πρόγραμμα Origin 8.5:

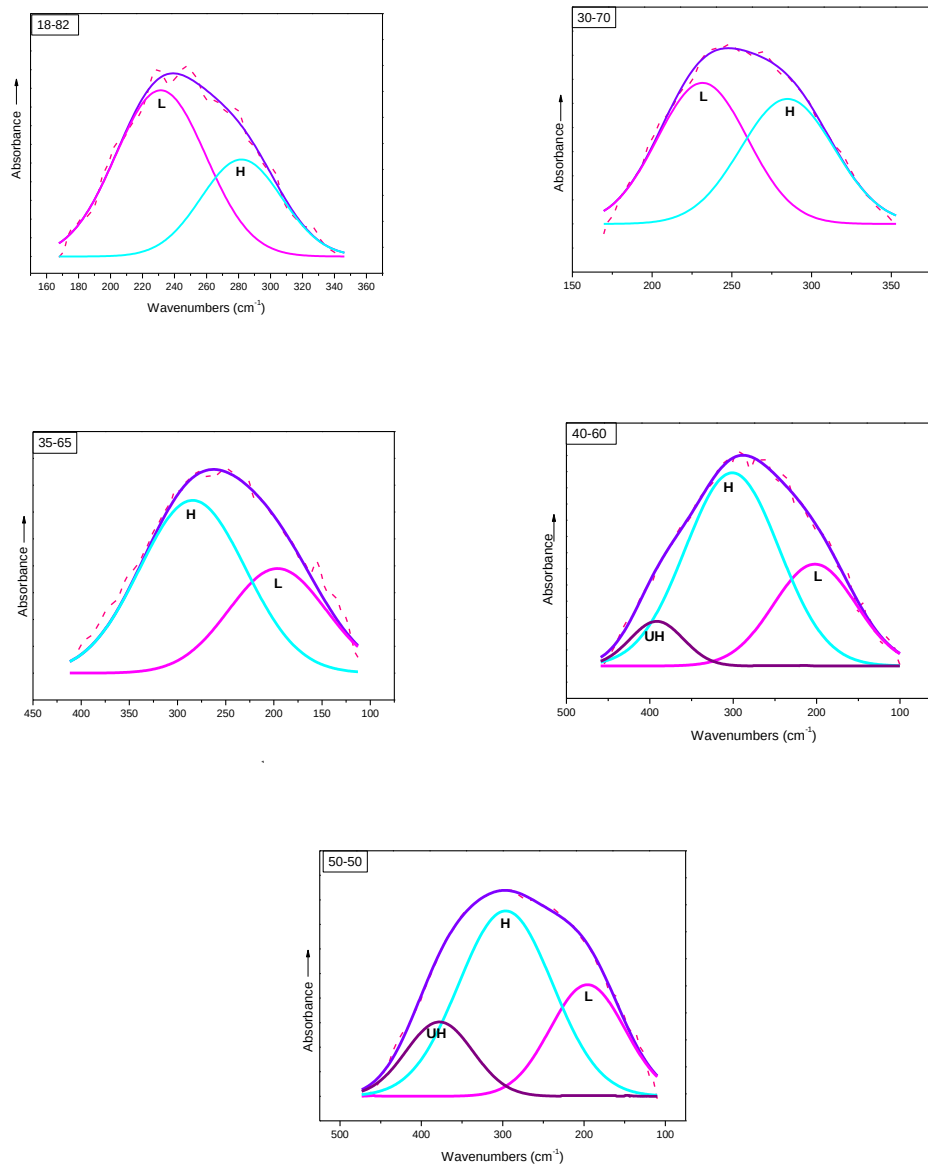


Εικόνα 5.6: Φάσματα Άπω υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου $x\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) και λόγο O/P μεταξύ 3.02 και 3.88.

Όπως παρατηρείται στην εικόνα 5.6, τα φάσματα εμφανίζουν αρκετές διαφοροποιήσεις, καθώς ο λόγος O/P αυξάνεται, άρα και το περιεχόμενο των υάλων σε σίδηρο. Το φάσμα της υάλου με $\text{O/P} = 3.02$ εμφανίζει μία ευρεία ταινία στους 249 cm^{-1} . Την ίδια ταινία εμφανίζουν και τα φάσματα με λόγο $\text{O/P} = 3.06$ και 3.12 , μόνο που σε αυτά κάνει την εμφάνισή της και μια ταινία ακόμη, στους 294 cm^{-1} , η οποία αυξάνει σε ένταση και γίνεται η ισχυρότερη ταινία του φάσματος στην συνέχεια στα

φάσματα των υάλων με λόγο O/P=3.45 και 3.88 που ακολουθούν. Χαρακτηριστική είναι, επίσης και η μεταβολή της απορρόφησης των φασμάτων από αυτό με λόγο O/P =3.12 και μετά, όπου παρατηρείται ότι το εύρος των ταινιών αυξάνει κατά πολύ, σε σημείο που η ανάδειξη των κορυφών είναι αρκετά δυσδιάκριτη.

Ο σίδηρος αποτελεί μία περίπτωση που το ίδιο μέταλλο εμφανίζεται σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις σε μια ύαλο, η οποία περιλαμβάνει μόνο ένα κατιόν τροποποιητή δικτύου. Ο σίδηρος είναι ένα κατιόν μετάπτωσης, τύπου 3d, το πιο σημαντικό και πιο εκτενώς μελετημένο στις υάλους όπου εμφανίζεται ως $\text{Fe}^{2+}(\text{d}_6)$ και $\text{Fe}^{3+}(\text{d}_5)$. Οι Nelson και Exarhos [205] απέδωσαν την κορυφή $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ στα φάσματα άπω υπερύθρου, σε δονήσεις κατιόντων σιδήρου σε ένα κλωβό αποτελούμενο από άτομα οξυγόνου. Χρησιμοποιώντας ένα εμπειρικό μοντέλο, συσχέτισαν τα μέγιστα της απορρόφησης με τη μάζα του κατιόντος, το φορτίο, την ιοντική ακτίνα, αλλά και από τη σύνταξή του [205]. Η αβεβαιότητα της θέσης της κορυφής στο φάσμα άπω υπερύθρου εξαρτάται από το μεταλλικό κατιόν. Για μερικά από τα κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης, όπου η ύαλος δε θα μπορούσε να παρασκευαστεί με 100% του μεταλλικού τροποποιητή σε μια και μοναδική οξειδωτική κατάσταση, η αλληλοεπικάλυψη δύο ευρειών κορυφών παρέχει μια μικρή αβεβαιότητα στην περιοχή απορρόφησης κάτω των 300 cm^{-1} [205]. Παρόλα αυτά, υποστήριξαν ότι μέσω της απορρόφησης στο φάσμα άπω υπερύθρου είναι δυνατόν να αναγνωριστεί εάν πρόκειται για δισθενή ή τρισθενή σίδηρο. Σύμφωνα με το μοντέλο τους η δόνηση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) θα πρέπει να εμφανίζεται περίπου στους 240 cm^{-1} και η δόνηση του τρισθενούς (Fe^{3+}) περίπου στους 290 cm^{-1} . Στα ίδια σχεδόν αποτελέσματα οδηγήθηκαν και άλλοι ερευνητές [206], [207], ωστόσο κοινή πρακτική όλων αποτέλεσε η ανάλυση των ευρειών κορυφών σε επιμέρους, προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα φάσματα άπω υπερύθρου φωσφορικών υάλων αποτελούνται από δύο τουλάχιστον συνιστώσες ταινίες. Για την ανάλυση των φασμάτων των φωσφορικών υάλων σιδήρου της Εικόνας 5.6 σε συνιστώσες ταινίες χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Fityk.Ink A, 0.9.8 με χρήση δύο τουλάχιστον συνιστωσών ταινιών με χαρακτηριστικά καμπυλών Gauss και με απόλυτη ελευθερία προσομοίωσης σε ένταση, πλάτος και συχνότητα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.7.



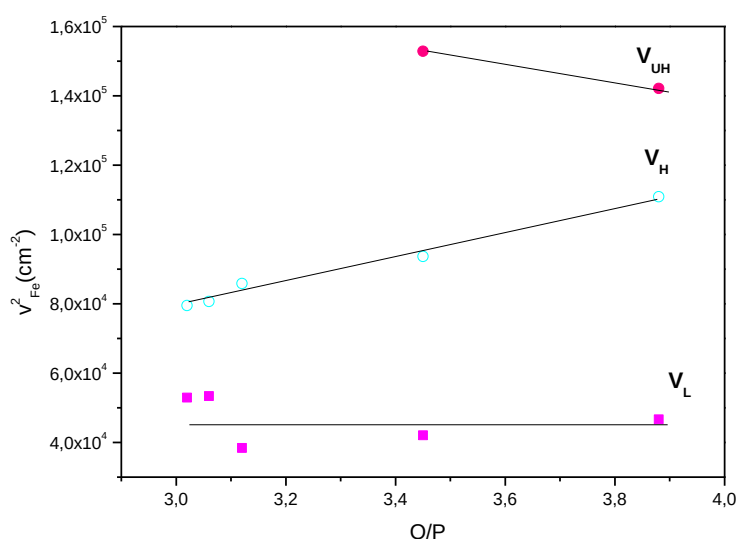
Εικόνα 5.7: Ανάλυση φασμάτων άπω υπερύθρου των φωσφορικών υάλων $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) P_2O_5 ($0.18 \leq x \leq 0.5$) σε συνιστώσες ταινίες

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση παρατηρείται ότι τα τρία πρώτα φάσματα κατέχουν δύο συνιστώσες ταινίες, ενώ τα δύο τελευταία τρεις. Σε όλα τα φάσματα παρατηρείται μια ταινία χαμηλότερης συχνότητας (Low), η ανιχνεύεται στους $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ και μια υψηλής συχνότητας (High) η οποία εμφανίζεται στους $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ και οι οποίες βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων [205], [207], [208] αποδίδονται στις δονήσεις του κατιόντος του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) αντίστοιχα. Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα

κατιόντα των υάλων αυτών σε σχέση με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στην ύαλο. Δεδομένου ότι η ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση κατιόντων σιδήρου, οι ποσότητες του δισθενή και τρισθενή σιδήρου είναι δυνατόν να υπολογιστούν από τα φάσματα. Όπως λοιπόν παρατηρείται, η ένταση των κορυφών του δισθενούς σιδήρου μειώνεται ελαφρώς και του τρισθενή αντίστοιχα αυξάνεται, με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στις υάλους. Αυτό συμβαίνει για όλες τις συστάσεις, μέχρι που στην τελευταία, δηλαδή στη σύσταση $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$ παρατηρείται εκ νέου αύξηση του δισθενούς και αντίστοιχη μείωση του τρισθενούς. Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τη φασματοσκοπία Mössbauer, στην οποία παρατηρήθηκε ότι τα ποσοστά του δισθενούς σιδήρου μειώνονται μέχρι τη σύσταση $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$, όπου αυξάνονται ξανά, ενώ στα ποσοστά του τρισθενούς σιδήρου συμβαίνει το αντίθετο.

Ξαναγυρνώντας στην ανάλυση των φασμάτων της εικόνας 5.7, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, παρατηρούνται δύο συνιστώσες ταινίες, οι συχνότητες των οποίων $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ για το δισθενή και $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ για τον τρισθενή, έρχονται σε πλήρη συμφωνία με εκείνες άλλων ερευνητών [205], [207], [208]. Ωστόσο, με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στις υάλους και ειδικότερα στην ύαλο με σύσταση $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ με βάση την ανάλυση παρατηρείται και μια ακόμη ταινία, μικρότερης έντασης, στους 390 cm^{-1} . Η ύπαρξη μιας αντίστοιχης ταινίας παρατηρείται και στο φάσμα για τη σύσταση $0.50 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.50 \text{ P}_2\text{O}_5$, αυτή τη φορά στους 377 cm^{-1} . Αυτές οι νέες κορυφές, αντιστοιχούν σε αλλαγή του αριθμού σύνταξης των κατιόντων σιδήρου [207], [208]. Τα κατιόντα δισθενούς [Fe(II)] και τρισθενούς σιδήρου [Fe(III)] σε υάλους με χαμηλό ποσοστό σιδήρου βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις εντός του φωσφορικού δικτύου [2], [33], [148], [153], [174], [209], [210]. Σε παλαιότερες έρευνες, από την άλλη, επισημαίνεται ότι ο αριθμός σύνταξης στις φωσφορικές υάλους με υψηλό ποσοστό σιδήρου, δεν είναι σαφώς καθορισμένος [149], [157], [163], [177], [189], [202], [211]. Οι έρευνες αυτές ανέφεραν ότι ο τρισθενής σίδηρος σε φωσφορικές υάλους βρίσκεται σε οκταεδρική ή στρεβλωμένη οκταεδρική σύνταξη, η οποία όμως, μοιάζει με τετραεδρική. Για το λόγο αυτό, υπάρχει μια βάση υπόθεσης ότι ο τρισθενής σίδηρος σε υάλους με υψηλό ποσοστό σιδήρου, πιθανότατα μεταβάλλει τη σύνταξή του από οκταεδρική σε τετραεδρική ή έντονα στρεβλωμένη οκταεδρική [200], [202].

Στην εικόνα 5.8 παρατηρείται η εξάρτηση του τετραγώνου της συχνότητας σε συνάρτηση με το λόγο O/P στις υάλους. Όπως αναφέρθηκε και στην εξίσωση 5.8, τα τετράγωνα των συχνοτήτων ν_H και ν_L , συνδέονται με το ενεργό φορτίο q_{eff} της αλληλεπίδρασης κατιόντων και θέσης, από το οποίο εξαρτάται παράλληλα και η ολοκληρωμένη ένταση $\langle A \rangle$ (Εξίσ.5.9) κάθε συνιστώσας ταινίας που παρουσιάζεται στην εικόνα 5.9.

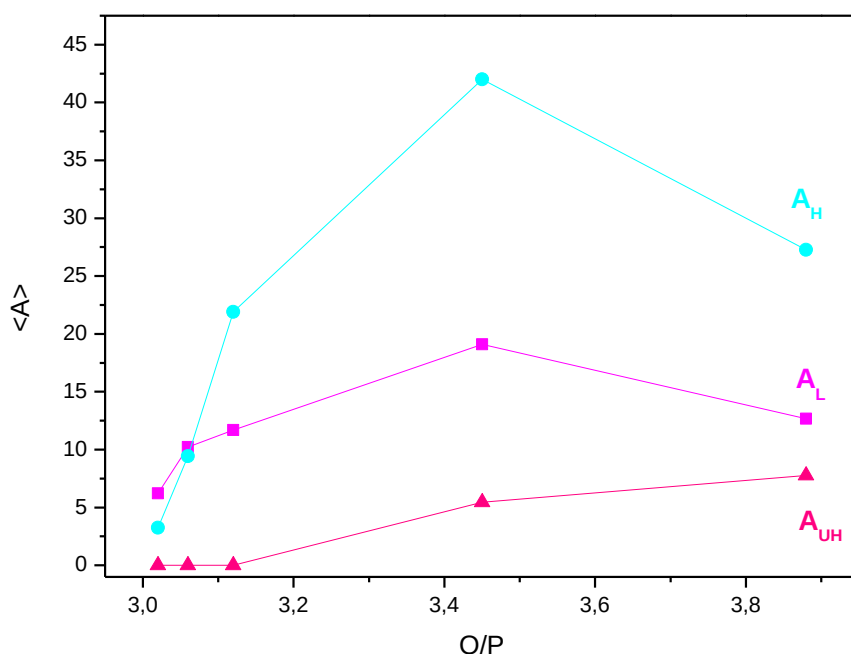


Εικόνα 5.8: Εξάρτηση του ν^2 από το λόγο O/P των φωσφορικών υάλων σιδήρου $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) με λόγους O/P: 3.02- 3.88

Από τα δεδομένα της εικόνας 5.8, φαίνεται ότι όσον αφορά στη μεταβολή των τετραγώνων των συχνοτήτων ν_H , ν_L και ν_{UH} με αύξηση του βαθμού τροποποίησης (O/P) στις υάλους παρατηρείται μια σχετική σταθερότητα του ν_L^2 . Όσον αφορά στις τιμές ν_H^2 παρατηρείται μια συνεχής συστηματική αύξηση σε σχέση με την αύξηση του O/P, ενώ στις δύο τιμές ν_{UH}^2 που εμφανίζονται μόνο για συστάσεις τις $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ και $0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.5\text{P}_2\text{O}_5$ παρατηρείται μια μείωση με αύξηση του λόγου O/P.

Αυτές οι ενδείξεις παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, ιδιαίτερα εάν συνδυαστούν με τα αποτελέσματα των μελετών Raman και μέσου υπερύθρου. Αρχικά, αναμένεται ότι η αύξηση του φορτίου της ανιοντικής θέσης θα επιφέρει αύξηση του q_{eff} . Η αύξηση, αυτή οφείλεται στο σχηματισμό των πυρο-, ορθο-

φωσφορικών μονάδων με αύξηση του λόγου O/P. Από τα δονητικά φάσματα πιστοποιήθηκε ότι αυτού του είδους οι μονάδες αν και παρατηρούνται σε όλες τις συστάσεις, αυξάνουν σημαντικά για μεγάλες τιμές του λόγου O/P.



Εικόνα 5.9: Εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης απορρόφησης $\langle A \rangle$ για κάθε συνιστώσα ταινία L, H και UH από το βαθμό τροποποίησης των φωσφορικών υάλων σιδήρου $x \text{ FeO/Fe}_2\text{O}_3(1-x) \text{ P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) με λόγους O/P: 3.02- 3.88. Η $\langle A \rangle$ στο κάτω διάγραμμα για κάθε ταινία κανονικοποιήθηκε ως προς την συνολική επιφάνεια της απορρόφησης στο άπω υπέρυθρο.

Στην εικόνα 5.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου $\langle A \rangle_{\text{band}}/\langle A \rangle_{\text{total}}$ για κάθε συνιστώσα που υπολογίστηκε. Πιο συγκεκριμένα, από την εικόνα παρατηρείται μια συστηματική αύξηση των λόγων $\langle A \rangle_L/\langle A \rangle_{\text{total}}$ και $\langle A \rangle_H/\langle A \rangle_{\text{total}}$ με αύξηση του x . Με την εμφάνιση των τρίτων συνιστωσών κορυφών για συστάσεις $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ και $0.50\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.50\text{P}_2\text{O}_5$ εμφανίζεται μείωση αυτών των λόγων και παράλληλη αύξηση του λόγου $\langle A \rangle_{UH}/\langle A \rangle_{\text{total}}$. Αυτή η συμπεριφορά κρίνεται αρκετά λογική, εάν ληφθεί υπόψη ότι οι ταινίες Low και High αποδόθηκαν προηγουμένως σε δισθενή (Fe^{2+}) και τρισθενή (Fe^{3+}) σίδηρο που εμφανίζεται σε οκταεδρική συμμετρία, ενώ η ταινία UltraHigh σε τρισθενή (Fe^{3+}) σίδηρο που εμφανίζεται σε τετραεδρική συμμετρία. Οι λόγοι, δηλαδή $\langle A \rangle_L/\langle A \rangle_{\text{total}}$ και $\langle A \rangle_H/\langle A \rangle_{\text{total}}$ είναι λογικό να

μειώνονται, αφού μέρος αυτών μετασχηματίζεται διαμορφώνοντας τετραεδρική συμμετρία.

Οι λόγοι αυτοί των ολοκληρωμένων εντάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να υπολογιστεί μια ενεργή συχνότητα δόνησης ν_{eff} που μπορεί ακολούθως να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την συνολική συμπεριφορά του ενεργού φορτίου q_{eff} των αλληλεπιδράσεων του συνόλου των κατιόντων με τις ανιοντικές θέσεις.

Η ισχύς του δεσμού Fe-O μπορεί να ποσοτικοποιηθεί σε όρους της σταθεράς δύναμης επαναφοράς $F_{\text{Fe-O}}$ από τα δεδομένα του άπω υπερύθρου.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας δύο και στη συνέχεια τρεις πλεγματικές θέσεις για τα κατιόντα σιδήρου στις φωσφορικές υάλους είναι δυνατόν να υπολογιστεί μια ενεργή σταθερά δύναμης $F_{\text{Fe-O}}$ ή αλλιώς ο μέσος όρος της ως εξής:

$$F_{\text{Fe-O}} = 4\pi^2 c^2 \mu (\nu_{\text{eff}})^2 \quad (5.11)$$

Οι παραπάνω όροι είναι γνωστοί και έχουν αναφερθεί προηγουμένως εκτός του όρου $(\nu_{\text{eff}})^2$, ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση :

$$\nu_{\text{eff}} = [f_L \nu_L^2 + f_H \nu_H^2 + f_{\text{UH}} \nu_{\text{UH}}^2]^{1/2} \quad (5.12)$$

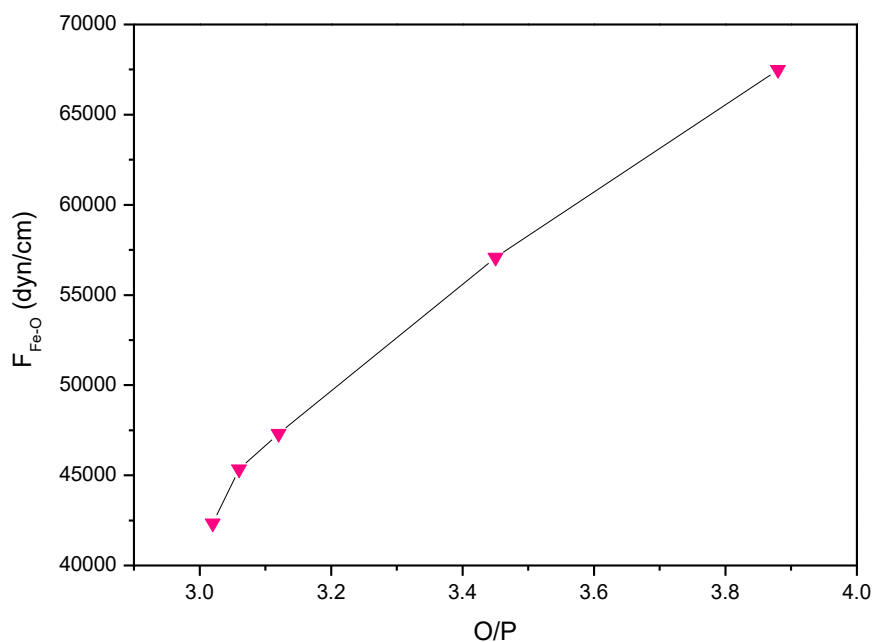
Οι συντελεστές βαρύτητας f_L , f_H και f_{UH} των συχνοτήτων μπορούν να υπολογιστούν από τις σχέσεις $f_L = \langle A \rangle_L / \langle A \rangle_{\text{total}}$, $f_H = \langle A \rangle_H / \langle A \rangle_{\text{total}}$ και $f_{\text{UH}} = \langle A \rangle_{\text{UH}} / \langle A \rangle_{\text{total}}$ που αποτελούν και τα δεδομένα της Εικόνας 5.10. Για απλοποίηση των υπολογισμών θεωρείται ότι η ανηγμένη μάζα μ δίδεται από τη σχέση:

$$\mu_6 = m_{\text{Fe}} m_{\text{O}} / m_{\text{Fe}} + 2m_{\text{O}} \quad (5.13)$$

που αφορά οκταεδρική συμμετρία (CN=6). Η επιλογή αυτή έγινε με βάση τις μέχρι τώρα γνωστές μελέτες όπου αναφέρεται ότι ο αριθμός σύνταξης στις φωσφορικές υάλους σιδήρου και κρυσταλλικές ενώσεις είναι κυρίως ίσος με έξι (6) [33], [148], [151], [153], [171], [174], [210].

Με βάση την εξίσωση η ανηγμένη μάζα υπολογίστηκε $\mu_6 = 10,17 \text{ u}$ (g/mol). Η εξάρτηση της $F_{\text{Fe-O}}$ από τη σύσταση της υάλου δείχνεται στην Εικόνα 5.10. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.10, η εξάρτηση της $F_{\text{Fe-O}}$ από τη σύσταση της υάλου

ακολουθεί μια συστηματική αύξηση- σχεδόν γραμμική και είναι δυνατόν να αποδοθεί στην αντίστοιχη αύξηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων κατιόντων σιδήρου και ανιοντικών θέσεων στο υαλώδες δικτύωμα. Ιδιαίτερα, η αύξηση είναι αρκετά μεγάλη στη σύσταση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα φάσματα Raman και υπερύθρου.



Εικόνα 5.10: Εξάρτηση της ενεργής σταθεράς δύναμης $F_{\text{Fe-O}}$ από το βαθμό τροποποίησης (O/P) των υάλων σιδήρου $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) με λόγους O/P: 3.02- 3.88

5.4. Φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων του συστήματος $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

5.4.1 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) αποτελεί μία αρκετά σημαντική φυσική ιδιότητα όσον αφορά στις υάλους. Χαμηλές τιμές T_g έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλές θερμοκρασίες παρασκευής και κατεργασίας των υάλων, επομένως το κόστος παρασκευής τους είναι χαμηλό, ενώ ταυτόχρονα η ευκολία μορφοποίησής τους μεγάλη. Αυτόματα καθίστανται κατάλληλα υλικά για πλήθος εφαρμογών.

Ο δομικός ανασχηματισμός μιας υάλου εμφανίζεται ως κρυστάλλωση πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η θερμική σταθερότητα επιδεικνύει τη δυνατότητα της υάλου να αντισταθεί στην κρυσταλλικότητα κατά τη θέρμανση και ο χαρακτηρισμός αυτής της τάσης είναι αρκετά χρήσιμος όταν η υάλος πρόκειται να φιλοξενήσει πυρηνικά απόβλητα ή κατά τη διαδικασία κατασκευής γυάλινων ινών [209], [212]. Η T_g συνδέεται με την ατομική δομή των υάλων και γενικά εξαρτάται αριθμητικά από τον βαθμό τροποποίησης του υαλώδους δικτύωματος των υάλων.

Η ικανότητα σχηματισμού υάλου είναι συνυφασμένη αφενός με την ευκολία υαλοποίησης ενός τήγματος πάνω από την καμπύλη liquidus, T_L και αφετέρου με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g [213]. Για το συνδυασμό αυτών των δύο εννοιών, έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα προσεγγίσεων, κινητικών και δομικών, προκειμένου να κατανοηθούν έννοιες όπως θερμική σταθερότητα και ικανότητα σχηματισμού υάλου [19], [214], [215]. Μια αύξηση στη θερμική σταθερότητα επιδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση στην κρυστάλλωση [215].

Όσον αφορά στις φωσφορικές υάλους, πολλές ερευνητικές μελέτες έχουν προσπαθήσει να κατανοήσουν τη συμπεριφορά της T_g , θεωρώντας ότι έχει άμεση σχέση με τις δομικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των υάλων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η κρυσταλλικότητα για ένα συγκεκριμένο σύστημα υάλων εξαρτάται σημαντικά από την υαλώδη σύσταση, την ποιότητα της επιφάνειας και το περιβάλλον γύρω από αυτό [216], [217]. Ταυτόχρονα, Οι Hudgens και Martin [172] και οι Zhang et al [154], [209] πρότειναν ότι το μήκος των φωσφορικών

αλυσίδων προκαλεί την ενίσχυση ή αντίστοιχα την αποδυνάμωση του υαλώδους δικτυώματος. Σημαντικό επίσης ρόλο παίζει και το είδος του αλκαλίου.

Εισάγοντας οξειδία υψηλής έντασης πεδίου όπως Fe_2O_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , και SiO_2 η σταθερότητα των φωσφορικών υάλων αυξάνει ενάντια στην κρυσταλλικότητα, ενώ εισάγοντας οξειδία χαμηλής έντασης πεδίου όπως αλκάλια και αλκαλικές γαίες η σταθερότητα εις βάρος της κρυσταλλικότητας μειώνεται [14], [19].

Επίσης, μία ακόμη σημαντική παράμετρος η οποία θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι εκείνη που τονίστηκε από τους Exarhos et al [180], ότι δηλαδή υπάρχει γραμμική εξάρτηση ανάμεσα τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και της σταθεράς δύναμης (force constant), η οποία προκύπτει από τις συχνότητες δόνησης των κατιόντων στο άπω-υπερύθρο σε μεταφωσφορικές υάλους αλκαλίων.

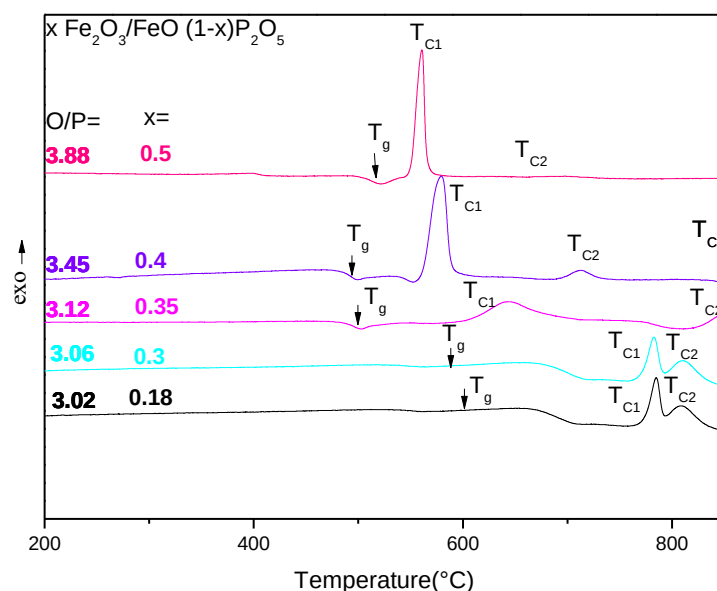
Οι μέθοδοι DTA χρησιμοποιούνται προκειμένου να εντοπίσουν και να διακρίνουν τους μηχανισμούς κρυστάλλωσης[216], καθώς επίσης και να προσδιορίσουν την ενέργεια ενεργοποίησης της ανάπτυξης των κρυστάλλων[218]. Στις περισσότερες υάλους, η εσωτερική και επιφανειακή κρυστάλλωση προχωρά ταυτόχρονα.

Στην περίπτωση των φωσφορικών υάλων σιδήρου, δεν υπάρχει σαφής ένδειξη για την αύξηση ή τη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης βάσει των παραγόντων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Γενικά, πάντως, εισάγοντας Fe_2O_3 σε φωσφορικές υάλους αυξάνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και μειώνονται οι συντελεστές θερμικής διαστολής, έχοντας ως αντίκτυπο τους σχετικά δυνατούς δεσμούς που σχηματίζονται ανάμεσα στα πολύεδρα σιδήρου και τα φωσφορικά ανιόντα[14], [219].

Η δομική διερεύνηση καθώς και η συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης θα επιχειρηθεί να επεξηγηθεί σε αυτή την παράγραφο.

Στην εικόνα 5.11 παρατίθενται οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ $(0.18 < x < 0.50)$. Οι καμπύλες DTA των υάλων παρουσιάζουν κορυφές που αποδίδονται: α) σε κρυστάλλωση – T_{C1}/T_{C2} , (εξώθερμη κορυφή υψηλής έντασης) και

β) στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης - T_g (απότομη μείωση, σκαλοπάτι στην καμπύλη).

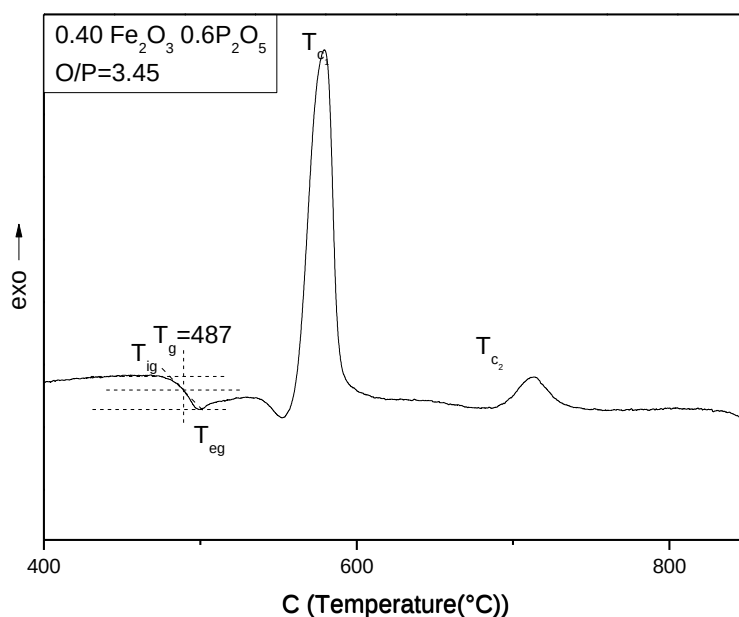


Εικόνα 5.11: Καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3/(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 < x < 0.50$) με λόγους $\text{O/P} = 3.02, 3.06, 3.12, 3.45$ και 3.88 αντίστοιχα.

Το ενδοθερμικό φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , και ακολουθείται από τα δύο εξώθερμες κορυφές που αποδίδονται στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, T_{C1} και T_{C2} . Σε προηγούμενες μελέτες φωσφορικών υάλων σιδήρου, οι κορυφές T_{C1} και T_{C2} αποδόθηκαν στο σχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ και $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, αντίστοιχα [145], [148], [157]. Η κρυσταλλική φάση $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ονομάζεται πυροφωσφορική δισθενούς-τριθενούς σιδήρου, καθώς η αναλογία δισθενών/τριθενών ιόντων στην κρυσταλλική ένωση $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ είναι 1:2, ενώ αντίστοιχα η κρυσταλλική ένωση $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ονομάζεται πυροφωσφορική τριθενούς σιδήρου και έχει μόνο ιόντα τριθενούς. Σύμφωνα με τους Marasighne [148] η δεύτερη κορυφή κρυστάλλωσης η οποία οφείλεται στην κρυσταλλική ένωση $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ προκύπτει κυρίως από την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου Fe(II) σε τριθενή σίδηρο Fe(III) κατά τη διάρκεια θέρμανσης στον αέρα. Στην εν λόγω

πειραματική διαδικασία η θερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα, επομένως είναι λογικό να μην είναι δυνατόν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη μετατόπιση ή το μέγεθος της κορυφής της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Ωστόσο, όσον αφορά την κορυφή κρυστάλλωσης που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική δομή $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, φαίνεται ότι οι δομικές ανακατατάξεις στο εσωτερικό των υάλων μετατοπίζουν τη συχνότητα της κορυφής της σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Καθώς η υαλώδης μετάβαση αποτελεί μια προοδευτική μεταβολή, χαρακτηρίζεται από τρεις θερμοκρασίες (Εικόνα 5.12), όπου η θερμοκρασία T_{ig} δίνεται από την τομή όπως φαίνεται στην εικόνα της κλίσης της καμπύλης στο σημείο όπου αλλάζει η καμπυλότητα με τον επάνω οριζόντιο ασύμπτωτο άξονα, η θερμοκρασία T_{eg} είναι αντίστοιχη της T_{ig} και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g βρίσκεται στο μέσο της καμπύλης [220].



Εικόνα 5.12: Προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) για την ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 . Με τον ίδιο τρόπο προσδιορίστηκαν και οι υπόλοιπες τιμές T_g των υάλων.

Οι ακριβείς θερμοκρασίες παρατίθενται αριθμητικά στον Πίνακα 5.5, στον οποίο παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) έτσι όπως αυτές

υπολογίζονται από τις αντίστοιχες καμπύλες των Εικόνων 5.11, 5.12 και οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (T_{C1} και T_{C2}).

Πίνακας 5.5: Θερμοκρασίες $T_g(^{\circ}\text{C})$ και $T_C(^{\circ}\text{C})$ των υάλων $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1-x$) P_2O_5 ($0.18 < x < 0.50$)

Σύσταση Υάλου	Λόγος O/P	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{C1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{C2}(^{\circ}\text{C})$
0.18 Fe_2O_3 -0.82 P_2O_5	3.02	547	784	809
0.30 Fe_2O_3 -0.70 P_2O_5	3.06	544	781	813
0.35 Fe_2O_3 -0.65 P_2O_5	3.12	490	643	850
0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5	3.45	487	578	713
0.50 Fe_2O_3 -0.50 P_2O_5	3.88	508	559	697

Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στις εικόνες 5.11 και 5.12, αλλά και του πίνακα 5.5, είναι εμφανές ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μέχρι τη σύσταση 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 παρουσιάζει μια μείωση, καθώς το ποσοστό του σιδήρου και ο λόγος O/P αυξάνεται. Σύμφωνα με τους Zang et al [154], [161], [209] αυτό οφείλεται στο μήκος των φωσφορικών αλυσίδων, καθώς οι φωσφορικές ύαλοι με μεγαλύτερο μήκος φωσφορικών αλυσίδων και μικρότερες αναλογίες O/P είναι πιο σταθερές ενάντια στην κρυστάλλωση.

Με βάση τη φασματοσκοπική διερεύνηση που προηγήθηκε, γενικά υπάρχουν δύο δομικά φαινόμενα που προκαλούνται από την προσθήκη σιδήρου:

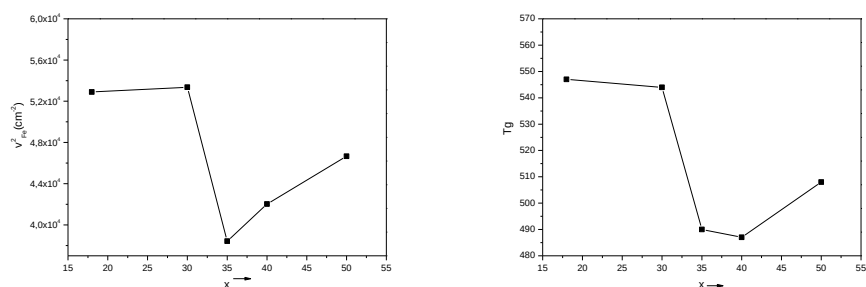
- Μία μείωση στο κλάσμα των οξυγόνων τα οποία γεφυρώνουν τα γειτονικά φωσφορικά τετράεδρα και
- μια αύξηση στον αριθμό των οξυγόνων τα οποία συνδέουν τα γειτονικά πολύεδρα $\text{FeO}_6^{1/n}$ με τα γειτονικά PO_3O^0 .

Η αύξηση στο λόγο O/P για υάλους με αυξανόμενο ποσοστό Fe_2O_3 αποδεικνύει ότι ο αριθμός των γεφυρών P–O–Fe αυξάνει σχετικά με τον αριθμό των γεφυρών P–O–P. Αυτό το αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι τήγματα τα οποία κατέχουν μεγαλύτερο μηκος αλυσίδων P-O-P είναι πιο δύσκολο να κρυσταλλώσουν.

Ωστόσο, παρατηρείται ότι η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης σταματά στη σύσταση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$ και στη συνέχεια, για τη σύσταση $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.50\text{P}_2\text{O}_5$ εμφανίζει και πάλι αύξηση. Η ίδια τάση εμφανίζεται και στα αποτελέσματα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία Mössbauer. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, το ποσοστό του δισθενούς σιδήρου μειωνόταν καθώς ο λόγος O/P αυξανόταν, ενώ στη σύσταση $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.50\text{P}_2\text{O}_5$ αυξήθηκε εκ νέου. Ενδεχομένως αυτή η υπόθεση να συνδέει τα αποτελέσματα και η συμπεριφορά της μείωσης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και στη συνέχεια αύξησης να οφείλεται στην συμπεριφορά των ιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου αντίστοιχα.

Αυτή η εξήγηση είναι πιθανή, καθώς με βάση τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας άπω υπερύθρου με τα οποία μέσω της απορρόφησης είναι δυνατόν να αναγνωριστεί εάν πρόκειται για δισθενή ή τρισθενή σίδηρο. Σε όλα τα φάσματα άπω υπερύθρου παρατηρήθηκε μια ταινία χαμηλότερης συχνότητας (Low), και μια υψηλής συχνότητας (High) και οι οποίες βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων [207], [208], [221] αποδίδονται στις δονήσεις του κατιόντος του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) αντίστοιχα. Επίσης, με δεδομένο ότι η ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση κατιόντων σιδήρου, οι ποσότητες του δισθενή και τρισθενή σιδήρου υπολογίστηκαν από τα φάσματα και παρατηρήθηκε ότι η ένταση των κορυφών του δισθενούς σιδήρου μειώνεται ελαφρώς και του τρισθενή αντίστοιχα αυξάνεται, με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στις υάλους. Αυτό συμβαίνει για όλες τις συστάσεις, μέχρι που στην τελευταία, δηλαδή στη σύσταση $0.50\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.50\text{P}_2\text{O}_5$ παρατηρείται εκ νέου αύξηση του δισθενούς και αντίστοιχη μείωση του τρισθενούς.

Πάνω σε αυτό το πλαίσιο, στον υπολογισμό της εξάρτησης του τετραγώνου της συχνότητας σε συνάρτηση με το περιεχόμενο $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ στις υάλους, το τετράγωνο της συχνότητας ν_L είχε το ακόλουθο φάσμα (Εικόνα 5.14 αριστερά), ενώ εάν παρουσιαστούν οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g σαν συνάρτηση του περιεχομένου των υάλων σε σίδηρο, το αποτέλεσμα είναι το φάσμα της εικόνας 5.13 δεξιά.



Εικόνα 5.13: (Αριστερά) Εξάρτηση του τετραγώνου της συχνότητας ν_L και (δεξιά) τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g σε συνάρτηση του περιεχομένου των υάλων σε σίδηρο

Τα δύο φάσματα φέρουν ομοιότητες και ενδεχομένως η συχνότητα των δονήσεων των ιόντων δισθενούς σιδήρου να είναι η αιτία για τη συμπεριφορά αυτή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

Όπως αναφέρθηκε και στην εξίσωση 5.8, τα τετράγωνα των συχνοτήτων ν_H και, συνδέονται με το ενεργό φορτίο q_{eff} της αλληλεπίδρασης κατιόντων και θέσης, από το οποίο εξαρτάται παράλληλα και η ολοκληρωμένη ένταση $\langle A \rangle$ (Εξίσ.5.9) κάθε συνιστώσας ταινίας που παρουσιάζεται στην εικόνα 5.9.

5.4.2 Πυκνότητα και Μοριακός όγκος των Υάλων του συστήματος $xFe_2O_3 (1-x)P_2O_5$

Η πυκνότητα, ρ ή d (density) αποτελεί μια αρκετά σημαντική φυσική ιδιότητα των στερεών υλικών. Παρόλο που είναι εύκολα μετρήσιμη, ωστόσο παρέχει αρκετές πληροφορίες για τη δομή του υλικού. Συνδυαστικά με το δομικό χαρακτηρισμό και τη μελέτη άλλων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, η πυκνότητα είναι σε θέση να παρέχει πληθώρα πληροφοριών για τη δομική διερεύνηση των υάλων.

Η συμπεριφορά της πυκνότητας έχει βιβλιογραφικά κεντρίσει μεγάλο ενδιαφέρον, με προτεινόμενες μαθηματικές εξισώσεις προκειμένου να επέλθει συσχετισμός της πυκνότητας των υάλων με τη χημική τους σύσταση[222]–[226]. Μέχρι στιγμής και ιδιαίτερα για τις βορικές υάλους αρκετοί ερευνητές επιχείρησαν επιτυχή δομικά μοντέλα τα οποία περιλαμβάνουν τη σύνδεση της πυκνότητας με την

κατανομή των βορικών μονάδων στο υαλώδες δικτύωμα. Ο συνδυασμός αυτός καλείται κλάσμα συσσώρευσης (pf: packing fraction) και είναι στην ουσία ο λόγος του όγκου των μονάδων που θεωρούνται συμπαγείς σφαίρες προς τους όγκους που υπολογίζονται από την πυκνότητα και συμπεριλαμβάνουν και τον κενό χώρο. Το κλάσμα συσσώρευσης κάθε μονάδας υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$pf_i = 4/3\pi \sum r_i^3 N_i/V_f \quad (5.14)$$

όπου r_i είναι η ακτίνα του i th ιόντος, N_i είναι ο αριθμός τέτοιου είδους ιόντων ανά χημικό τύπο και V_f ο μοριακός όγκος.

Πιο συγκεκριμένα αποδείχθηκε ότι η αύξηση της πυκνότητας αποδίδεται στη δημιουργία τετραεδρικών μονάδων, ενώ η μείωση αυτών ή η αντικατάστασή τους με τριγωνικές μονάδες επιφέρει μικρότερα κλάσματα συσσώρευσης, επομένως και μικρότερη πυκνότητα. [177]

Όσον αφορά στις φωσφορικές υάλους δεν έχει προκύψει ακριβής σύνδεση της πυκνότητας με τις φωσφορικές μονάδες, οι οποίες δεν επιδεικνύουν ξεκάθαρη αρχική αύξηση στη συσσώρευση.

Η τάση των φωσφορικών υάλων αλκαλικών γαιών περιορίζεται σε χαμηλές τιμές J , ακολουθούμενη από μια απότομη αλλαγή σε σχεδόν γραμμική ανάπτυξη. Επιπλέον, σύμφωνα με τον Burgess [227] αυτά τα χαρακτηριστικά δεν εμφανίζονται στην ίδια συγκέντρωση για όλους τους τροποποιητές. Η περίπτωση των αλκαλίων δείχνει περίπου παρόμοια χαρακτηριστικά, με την πυκνότητα των υάλων νατρίου να εμφανίζεται σχεδόν στο ίδιο επίπεδο έως $J = 0,4$ και αυξάνεται αργά για υψηλότερες τιμές J . Η τάση της πυκνότητας των υάλων λιθίου μειώνεται αργά μέχρι ένα ελάχιστο για $J = 0,25$, από το οποίο αυξάνεται αργά και η αλλαγή σε γραμμική αύξηση λαμβάνει χώρα σε γενικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις, συγκρινόμενες με την περίπτωση των αλκαλικών γαιών.

Ο όγκος μιας υάλου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την φύση του υαλώδους δικτυώματός του. Η πυκνότητα μιας υάλου ξεκινά από μια ελάχιστη τιμή για την περίπτωση ενός απλού υαλοσχηματιστή και αυξάνει με την εισαγωγή των τροποποιητών οξειδίων, καθώς στην ουσία πρόκειται για συνεχή πρόσθεση νέων ατόμων στο υαλώδες δικτύωμα. Η πρόσθεση αυτή, με τη σειρά της επιφέρει αλλαγή

στη διάταξη των ατόμων, αποσυνδέοντας τις μονάδες του, με παράλληλη επίδραση στο συνολικό αποτέλεσμα. Συνήθως οι ύαλοι κατέχουν πυκνότητες μικρότερες των αντίστοιχων κρυστάλλων αντίστοιχης στοιχειομετρίας.

Οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου, συνήθως κατέχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τις αντίστοιχες βορικές ή πυριτικές, εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού βάρους των Fe_2O_3 και P_2O_5 συγκρινόμενα με τα B_2O_3 and SiO_2 . Η πυκνότητα, όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο 4^ο), μετράται συνήθως με τη μέθοδο του Αρχιμήδη και υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\rho = \frac{m_{\text{αέρα}}}{m_{\text{αέρα}} - m_{\text{νερού}}} \quad (4.3)$$

Η δομή των υάλων μπορεί επίσης να αντλήσει σημαντικές πληροφορίες και από το μοριακό όγκο, V_m (molar volume), ο οποίος ορίζεται ως το μοριακό βάρος της υάλου ως προς την πυκνότητα της και υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$V_m = \frac{M.W.[g / mole]}{d[g / cm^3]} \quad (5.15)$$

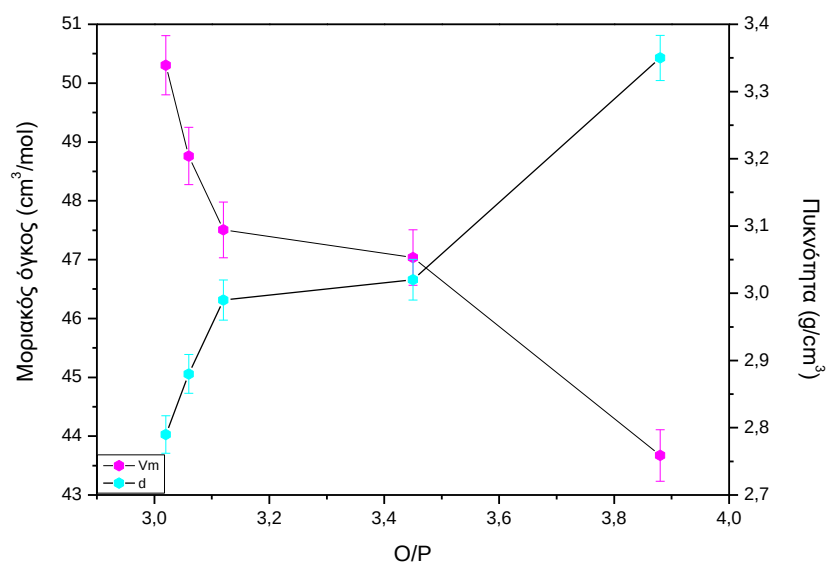
όπου

M.W.= το μοριακό βάρος της υάλου και

d = η πυκνότητά της.

Συγκριτικά με την πυκνότητα, ο μοριακός όγκος παρέχει πιο μεγάλη ακρίβεια σε δομικές αλλαγές, καθώς εμπεριέχει και συνυπολογίζει το μοριακό βάρος της υάλου.[5.76]

Στην εικόνα 5.14 παρουσιάζεται η πυκνότητα και ο μοριακός όγκος του συστήματος $x\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) και στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας στον οποίο αναγράφονται οι μετρίσιμες και υπολογισμένες τιμές της πυκνότητας και μοριακού όγκου αντίστοιχα (Πίνακας 5.6).



Εικόνα 5.14: Εξάρτηση του μοριακού όγκου και της πυκνότητας των υάλων $x \text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) από τον λόγο O/P.

Πίνακας 5.6: Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων $x \text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$)

Υαλος	Λόγος O/P	Πυκνότητα	Μοριακός Όγκος
		(g/cm ³)	(cm ³ /mol)
0.18 Fe ₂ O ₃ 0.82P ₂ O ₅	3,02	2,79	50,30
0.30 Fe ₂ O ₃ 0.70P ₂ O ₅	3,06	2,88	48,76
0.35 Fe ₂ O ₃ 0.65P ₂ O ₅	3,12	2,99	47,51
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60P ₂ O ₅	3,45	3,02	47,04
0.50 Fe ₂ O ₃ 0.50P ₂ O ₅	3,88	3,35	43,67

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρατίθενται τόσο στην εικόνα 5.14, όσο και στον πίνακα 5.6, φαίνεται ότι καθώς αυξάνει το ποσοστό του σιδήρου, τόσο πιο πολύ αυξάνεται η πυκνότητα και αντίστοιχα μειώνεται ο μοριακός όγκος. Ιδιαίτερα,

δε, για τις υάλους με $x=0.40$ ($O/P=3.45$) $x=0.50$ ($O/P=3.88$) και διακρίνεται μια έντονη αύξηση.

Ο Horpe [228] παρουσίασε ένα δομικό μοντέλο το οποίο στηρίζεται στα περιβάλλοντα συντονισμού των κατιόντων τροποποιητών προκειμένου να εξηγήσει τα κλάσματα συσσώρευσης της πυκνότητας σε υάλους αλκαλικών γαιών και υπερ- (ultra-) φωσφορικές υάλους ψευδαργύρου. Δομικές μελέτες κρυσταλλικών υπέρ-φωσφορικών υάλων σημειώνουν ότι το τοπικό περιβάλλον σύνταξης των κατιόντων τροποποιητών περιλαμβάνει τερματικά οξυγόνα τόσο Q^2 όσο και Q^3 τετραέδρων. Ο Horpe παρατήρησε ότι παρόμοιες ρυθμίσεις σύνδεσης είναι πολύ πιθανό να είναι παρούσες σε υπερφωσφορικές υάλους και πρότεινε ότι η δομή και οι ιδιότητες των υπερφωσφορικών υάλων εξαρτάται από τον αριθμό των τερματικών οξυγόνων τα οποία είναι διαθέσιμα να συντονιστούν με τα κατιόντα τροποποιητών. Τέτοιου είδους κατιόντα θα έχουν αριθμούς σύνταξης παρόμοιους με εκείνους που βρέθηκαν στις αντίστοιχες κρυσταλλικές φάσεις. Για υάλους με στοιχειομετρία $x(Me_2)(1-x)P_2O_5$, ο αριθμός των τερματικών οξυγόνων ανά ιόν τροποποιητή είναι

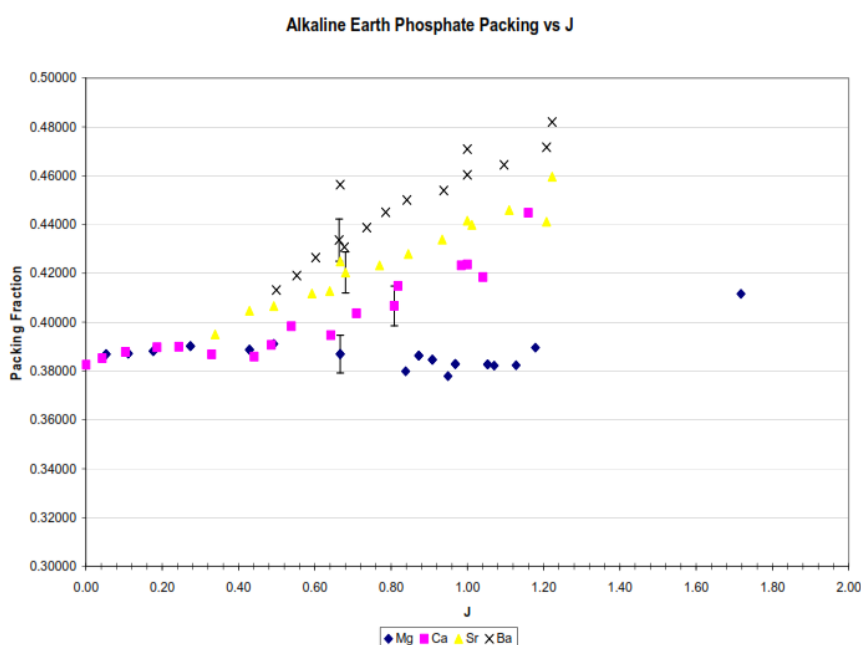
$$M_{TO} = v(1-x) \quad (5.16)$$

Πιο συγκεκριμένα, στο υαλώδες P_2O_5 οι φωσφορικές μονάδες είναι τετραεδρικές εντός των οποίων ο τετραεδρικής σύνταξης πεντασθενής φώσφορος συνδέεται με διπλό δεσμό σε ένα τερματικό οξυγόνο και με απλό δεσμό με τρία γεφυρωμένα οξυγόνα, δηλαδή μία Q^3 μονάδα. Καθώς το οξείδιο του μετάλλου εισάγεται στην ύαλο, οι Q^3 μονάδες μετατρέπονται σε Q^2 , στη συνέχεια σε Q^1 και εν τέλει σε Q^0 . Εξαιτίας του διπλού δεσμού του φωσφορικού τετραέδρου το μοντέλο Horpe [228], προβλέπει ότι τα μεταλλικά ιόντα θα πρέπει απευθείας να συνδεθούν με τα τερματικά οξυγόνα. Ο Horpe πρότεινε τρεις περιοχές συστάσεων. Στην πρώτη υπάρχει περίσσεια τερματικών οξυγόνων και κατ' αυτόν τον τρόπο δεν είναι δυνατόν να όλα να συνδεθούν με μεταλλικά ιόντα. Με αύξηση της συγκέντρωσης του τροποποιητή περισσότερα από τα τερματικά οξυγόνα θα συνδεθούν με μεταλλικά ιόντα μέχρι που στο τέλος θα φτάσει η σύσταση στην οποία θα υπάρχουν αρκετά μεταλλικά ιόντα για όλα τα τερματικά οξυγόνα να συνταχθούν: αυτή είναι η αρχή της δεύτερης περιοχής. Σε αυτή τη δεύτερη περιοχή η σύνταξη των μεταλλικών ιόντων μειώνεται. Υπάρχουν περισσότερα τερματικά οξυγόνα ανά ιόν μέχρι να φτάσουν στη

μικρότερη σταθερή σφαίρα συντονισμού, όπου είναι και η αρχή της τρίτης περιοχής, στην οποία τα μεταλλικά ιόντα αρχίζουν να μοιράζονται τερματικά οξυγόνα. Προκειμένου να βρεθεί η τιμή J , στην οποία όλα τα οξυγόνα συνδέονται με ένα ιόν δεδομένου σθένους, v , και αριθμού συντονισμού N , χρησιμοποιείται η εξίσωση του Hoppe [227], [228]

$$J = v/(N-v) \quad (5.17)$$

Έτσι, η εξίσωση αυτή είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να προβλεφθεί η συγκέντρωση του τροποποιητή από τις αλλαγές στη συμπεριφορά συντονισμού η οποία περιγράφηκε προηγουμένως.



Εικόνα 5.15: Εξάρτηση κλασμάτων συσσώρευσης των φωσφορικών υάλων αλκαλικών γαιών συστήματος $x\text{MO}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ από το περιεχόμενο σε τροποποιητή MO ($J=R=x/(1-x)$).[227]

Με βάση τα παραπάνω, η εφαρμογή του μοντέλου με τα κλάσματα συσσώρευσης στις φωσφορικές υάλους δείχνει να ερμηνεύει την συμπεριφορά της συχνότητας από το R (Εικόνα 5.15) όπως έχει δημοσιευθεί από τον Burgess et al[227]. Το R ορίζεται ως το μοριακό κλάσμα: οξείδιο αλκαλικής γαίας/ B_2O_3 και ισχύει $R=x/(1-x)$ για τις βορικές υάλους. Οι υπολογισμένες τιμές για pfs σε πυριτικές υάλους αλκαλίων [227] εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος του κατιόντος. Για παράδειγμα παρατηρούνται τιμές που ξεκινούν από 0.33 για την ύαλο SiO_2

(τετράεδρα Q^4), 0.38 (Li^+-Q^3), 0.41(Li^+-Q^2), 0.42(Li^+-Q^1), 0.43(Li^+-Q^0), και αυξάνουν από 0.52 (K^+-Q^3), 0.58(K^+-Q^2) σε 0.61(K^+-Q^1). Την ίδια τάση δείχνουν και τα υπόλοιπα κλάσματα συσσώρευσης για τις πυριτικές υάλους νατρίου, ρουβιδίου και καισίου. Οι pfs αυξάνουν με μεγάλο ρυθμό για μικρές συγκεντρώσεις υαλοτροποποιητή (κυρίως για τετράεδρα Q^3 και Q^2) και συνεχίζουν να αυξάνουν με μειωμένο ρυθμό για μεγάλες τιμές του J (κυρίως για τετράεδρα Q^1 και Q^0). Πάντως παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις pfs με το μέγεθος του κατιόντος (για ίδιες συγκεντρώσεις από 0.42 για τις υάλους λιθίου σε ~0.62 για υάλους καισίου). Συμπερασματικά, είναι δυνατόν να υποτεθεί ότι ο σχηματισμός φωσφορικών τετραέδρων Q^1 και Q^0 με τα αντίστοιχα κατιόντα της εκάστοτε υάλου ως αντισταθμιστικά θα οδηγήσει σε μεγάλες τιμές pf σε αντιστοιχία με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Για την υπόθεση αυτή θεωρείται ότι η τροποποίηση των πυριτικών και φωσφορικών τετραέδρων γίνεται με ανάλογο τρόπο και λαμβάνονται υπόψη οι κοντινές τιμές ιοντικών ακτινών και ατομικών βαρών φωσφόρου και πυριτίου (52pm, 30.97amu και 54pm, 28.09amu αντίστοιχα).

Στην περίπτωση των φωσφορικών υάλων σιδήρου, με εισαγωγή μεγαλύτερου ποσοστού σιδήρου στο φωσφορικό δίκτυο, είναι απολύτως φυσιολογικό να παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας, αφού όλο και περισσότερα κατιόντα συνδέονται με NBO's. Εντούτοις, καθώς το ποσοστό του σιδήρου αυξάνει και έχοντας ως γνώμονα την ισχυρή τάση αποπολυμερισμού, είναι πολύ πιθανό να συμβαίνει διάρρηξη των φωσφορικών δεσμών P-O-P και ταυτόχρονη δημιουργία P-O-Fe δεσμών.

Η συστηματική αύξηση της πυκνότητας συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα[19], [144], [150], [160], [167], [170], [171], [178], [183], [187], [204]–[208], [214], [215], [219], [221], [229]–[240], στα οποία τονίζεται ότι η αύξηση του ποσοστού του σιδήρου οδηγεί σε μια πιο «σφιχτή» και συμπαγή δομή. Οι περισσότεροι ερευνητές, μάλιστα, συμφωνούν με την παραπάνω άποψη, ότι δηλαδή με περαιτέρω προσθήκη ποσοστού σιδήρου, λαμβάνει χώρα αποπολυμερισμός του υαλώδους δικτύωματος, ευνοώντας την ενδυνάμωση σταυρο- συνδέσεων με επακόλουθο πολύ πιο ανθεκτικών δεσμών P-O-Fe. Οι Shi et al [239] υποστηρίζουν ότι η αύξηση της πυκνότητας εξαρτάται από τη μείωση των φωσφορικών αλυσίδων, με ενδυνάμωση του δεσμού στο τέλος αυτών, ενώ οι Sharmin et al [240] ισχυρίζονται

οι δεσμοί αυτοί δημιουργούνται ανάμεσα στις φωσφορικές αλυσίδες. Παράλληλα, υποστηρίζουν ότι το δίκτυο δεσμών αυξάνεται με την αύξηση έντασης πεδίου των κατιόντων, που με τη σειρά τους αποτελούν δύναμη έλξης ανιόντων. Εξαιτίας της υψηλής έντασης πεδίου, τα ιόντα του σιδήρου έχουν τη δυνατότητα να υφίστανται σύνταξη με άλλες ομάδες. Η πυκνότητα, επηρεάζεται κατά πολύ από την ένταση πεδίου των κατιόντων που είναι παρόντα στη δομή της υάλου, επομένως η παρουσία κατιόντων με μεγαλύτερη ένταση πεδίου είναι δυνατόν να δημιουργήσει δεσμούς πιο στενούς ανάμεσα στις φωσφορικές αλυσίδες συγκρινόμενες με εκείνα χαμηλότερης έντασης. Ακόμη, οι Liang et al[215] θεωρούν ότι η μεγάλη σχετική μοριακή μάζα των ατόμων σιδήρου γεμίζει το διάκενο του υαλώδους δικτύου, ενώ αντίστοιχα η μείωση του μοριακού όγκου οφείλεται στο γεγονός ότι το υψηλότερο μοριακό βάρος του σιδήρου επιφέρει μείωση του συνολικού αριθμού ατόμων οξυγόνου.

Αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζει η άποψη των Li et al [234], οι οποίοι επίσης τονίζουν ότι η αύξηση του υαλοτροποποιητή οδηγεί στον αποπολυμερισμό του υαλώδους δικτύου και προσθέτουν ότι αυτό το γεγονός συμβάλλει στη μεταβολή της δομής από μετα- φωσφορική σε πυρο- φωσφορική. Αυτή η άποψη φαίνεται να συμφωνεί απόλυτα με τα δεδομένα της παρούσας διατριβής, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με τα φάσματα Raman και υπερύθρου προηγούμενων παραγράφων. Είναι, δηλαδή, πολύ πιθανό η αύξηση της πυκνότητας να μπορεί να συνδυαστεί- ίσως και να αποδοθεί στη δημιουργία πυρο και ορθο-φωσφορικών μονάδων Q^1 και Q^0 .

Τα φάσματα Raman και υπερύθρου που αναλύθηκαν σε προηγούμενες παραγράφους συμφωνούν με τις ενδείξεις που παρουσιάζει η πυκνότητα των υάλων. Οι συστηματικές αλλαγές στα φάσματα Raman και υπερύθρου των υάλων υποδεικνύει τον αποπολυμερισμό του φωσφορικού δικτυώματος με την προσθήκη σιδήρου. Ο μετασχηματισμός του τρισδιάστατου φωσφορικού δικτύου από P_2O_5 σε δομική μορφή αλυσίδων μιας μετα-φωσφορικής υάλου σε συνδυασμό με τη σταδιακή εξαφάνιση του διπλού δεσμού είναι δεδομένα τα οποία ευνοούν την αύξηση της πυκνότητας, καθώς αυτές οι ενδείξεις οδηγούν μοιραία στο σχηματισμό μη γεφυρωμένων οξυγόνων, που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως συνδέονται όλο και περισσότερο με τα κατιόντα του σιδήρου. Χαρακτηριστική, άλλωστε είναι η ένδειξη των φασματοσκοπικών τεχνικών ότι οι πυρο- και ορθο- φωσφορικές μονάδες

κυριαρχούν στις υάλους μεγαλύτερου ποσοστού σιδήρου, με τις μετα- φωσφορικές μονάδες να είναι επίσης παρούσες.

Από την άλλη, οι απόψεις κάποιων ερευνητών[150], [151], [174], οι οποίοι τονίζουν ότι ο σίδηρος σχηματίζει ένα δικό του πλέγμα εντός της υάλου αποτελούν μια διαπίστωση, η οποία εάν συμβαίνει, και πάλι θα ευνοούσε αύξηση της πυκνότητας.

Όπως είναι γνωστό μέσω πολλών φασματοσκοπικών εργαλείων, στις υάλους $x\text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} συνυπάρχουν. Η συνήθης μορφή τους είναι ως τροποποιητές δικτύου, δηλαδή μονάδες FeO_6 . Ωστόσο, τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} είναι δυνατόν να εμφανίζονται με τη μορφή οκταεδρικής, στρεβλωμένης οκταεδρικής, αλλά ίσως και τετραεδρικής σύνταξης (μονάδες FeO_4). Αυτή η διαφοροποίηση συνοδεύεται και από αλλαγή του μήκους του δεσμού Fe-O από περίπου 2 Å στις μονάδες FeO_6 σε 1,86 Å στις μονάδες FeO_4 . Σε γενικές γραμμές, το κλάσμα των μονάδων FeO_4 αυξάνει με την αύξηση ιόντων Fe^{3+} [150], [241], [242].

Η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} φαίνεται να αυξάνει με παράλληλη μείωση του ποσοστού του φωσφόρου P^{5+} , ιδιαίτερα με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στις υάλους, όπου σε κάποιο σημείο η πυκνότητα των υάλων κυριαρχείται από ιόντα σιδήρου. Ενδεχομένως η πυκνότητα, αλλά και ο μοριακός όγκος να επηρεάζεται από τις αλλαγές στη σχετική συγκέντρωση των FeO_6 και FeO_4 μονάδων. Είναι επίσης πολύ πιθανό, να υπάρχει αύξηση του κλάσματος τετραέδρων των μονάδων FeO_4 με αύξηση του ποσοστού του σιδήρου, γεγονός που πιστοποιείται και από τα αποτελέσματα άπω υπερύθρου. Αυτές, λοιπόν, οι μονάδες, οι οποίες λειτουργούν ως υαλοσχηματιστές υπάρχει περίπτωση να έχουν μικρότερη πυκνότητα από τις μονάδες FeO_6 , οι οποίες δρουν ως υαλοτροποποιητές, γι' αυτό και η αύξηση της πυκνότητας είναι ελάχιστη, σε σχέση με την αναμενόμενη.

Η αντίστοιχη μείωση του μοριακού όγκου αντικατοπτρίζει συμπίεση της υαλώδους μήτρας, καθώς το ποσοστό του σιδήρου αυξάνει, δηλαδή τα ιόντα σε γενικές γραμμές έρχονται πιο κοντά μεταξύ τους και έτσι η ύαλος έχει μια πιο δυνατή σύνδεση. Μιλώντας με όρους όγκου των ιόντων, η μείωση του μοριακού όγκου οφείλεται στη μείωση των ιόντων οξυγόνου, άλλωστε οι αλλαγές στον όγκο των

ιόντων Fe^{2+} , Fe^{3+} και P^{5+} είναι αμελητέες σε σχέση με αυτή των οξυγόνων O^{2-} . Πάντως, είναι πολύ πιο πιθανό ο όγκος των φωσφορικών μονάδων παρά ο όγκος των ιόντων να είναι καθοριστικοί παράγοντες για τον μοριακό όγκο.

5.4.3. Χημική ανθεκτικότητα του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$)

Η χημική ανθεκτικότητα αποτελεί μια αρκετά σημαντική ιδιότητα των υάλων. Ορίζεται ως η ικανότητα των υάλων να διατηρούν την δομική τους ακεραιότητα όταν εκτεθούν σε φυσικούς ή χημικούς παράγοντες όπως ρύποι, υγρασία, οξέα κ.α. Ζητούμενο των υπό μελέτη υάλων είναι ο προσδιορισμός της χημικής τους ανθεκτικότητας, και ο συσχετισμός αυτής με την δομή τους. Η κατανόηση αυτής της σχέσης αποτελεί μια από τις βασικότερες προϋποθέσεις για να έχουν οι ύαλοι που μελετήθηκαν πρακτική εφαρμογή.

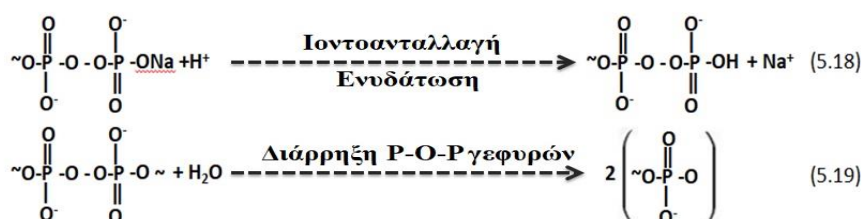
Γενικά, ο ρυθμός διάλυσης των υάλων εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως η επιφάνεια της υάλου, ο σχηματισμός στρώματος και η χημεία διαλύματος [207]. Η συμπεριφορά διάλυσης της υάλου ελέγχεται από άμεσο χημικό περιβάλλον του υαλώδους δικτύου, την σύστασή της, την θερμική της ιστορία και τον τύπο των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα [243].

Οι φωσφορικές ύαλοι παρουσιάζουν φτωχή χημική ανθεκτικότητα. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές αυτό οφείλεται στην ασύμμετρη φωσφορική τετραεδρική μονάδα $\text{O}=\text{P}\text{O}_3$ (O =γεφυρωμένο οξυγόνο) που σχηματίζει το υαλώδες δίκτυο της υάλου P_2O_5 , η οποία σταδιακά αποδομείται. Σύμφωνα με τα όσα ισχύουν έως σήμερα οι φωσφορικές ύαλοι διαλύονται σε υδατικά διαλύματα ακολουθώντας δύο ανεξάρτητα στάδια τα οποία είναι τα εξής ακόλουθα:

- Στάδιο Α-Αντίδραση υδρόλυσης: Η ύαλος αντικαθιστά τα κατιόντα του τροποποιητή (π.χ. Na^+) με ιόντα υδρογόνου από τον διαλύτη (αντίδραση ιονταλλαγής $\text{Na}^+ \dots \text{H}^+$) οδηγώντας στον σχηματισμό ενός υδρολυμένου στρώματος στη επιφάνεια της υάλου που έρχεται σε επαφή με το νερό.
- Στάδιο Β-Αποπολυμερισμός του πλέγματος: Μέσω της προσβολής των κατιόντων υδρογόνου και των μορίων του νερού οι δεσμοί $\text{P}-\text{O}-\text{P}$

διαρρηγνύονται στο υδρολυμένο στρώμα και οδηγούν στην καταστροφή του φωσφορικού δικτυώματος και την απελευθέρωση φωσφορικών αλυσίδων στο διάλυμα. Καταστρέφεται, δηλαδή η διασταυρωμένη σύνδεση μεταξύ $(\text{PO}_4)^{3-}$ τετραέδρων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία τερματικών P-OH δεσμών, δηλαδή λαμβάνει χώρα αποπολυμερισμός του υαλώδους δικτυώματος [148].

Παρακάτω δείχνονται οι αντιδράσεις αποδόμησης των φωσφορικών υάλων στα δύο στάδια (A, B) μετά από διάβρωση με διαλύτη νερό.

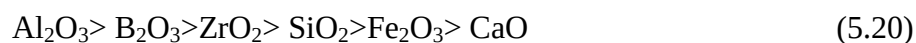


Οι Bae et al [244], μελέτησαν την επίδραση της ποσότητας P_2O_5 ως προς τη διάλυση της υάλου. Έδειξαν ότι η διακλάδωση των Q^3 φωσφορικών τετραέδρων είναι δυνατόν να λειτουργεί ως παράγων στερεοχημικής παρεμπόδισης (sterical hindrance) στη διάχυση του νερού στην ύαλο και κατά συνέπεια στη μείωση του ρυθμού διάλυσης. Όμως, η αύξηση του μήκους εισάγεται επίσης στο δίκτυο και ενθαρρύνει την υδρολυτική αποκοπή από τις μονάδες διακλάδωσης. Ως εκ τούτου, το υψηλό ποσοστό P_2O_5 και οι μακριές αλυσίδες Q^2 βελτιώνουν τη χημική ανθεκτικότητα. Διαπίστωσαν επίσης ότι σε αλκαλικά διαλύματα, η ύαλος διαλύεται ανομοιόμορφα[239].

Παράλληλα ο Bunker[245] προτείνοντας ως πιο σημαντικό στάδιο το Α διαιρεί την διαδικασία διάλυσης της υάλου σε δυο κινητικές περιόδους σε σχέση με την εξάρτηση που παρουσιάζει η απώλεια μάζας της υάλου από το χρόνο (π.χ. εξάρτηση επιβραδυνόμενη δηλ. $\sim t^{1/2}$, όπου η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του χρόνου εις την $1/2$, είτε εξάρτηση ομοιόμορφη δηλ. $\sim t$, όπου η απώλεια μάζας είναι ανάλογη του χρόνου t). Το Α στάδιο της διάλυσης ($t^{1/2}$) συνδέεται με την ταχύτητα με την οποία το νερό διαχέεται εντός της επιφάνειας της υάλου. Αυτές οι κινητικές ισχύουν έως ότου οι πολυμερικές αλυσίδες στην επιφάνεια της υάλου ολοκληρωτικά περιβάλλονται από μόρια νερού. Οι ολοκληρωτικά υδρολυμένες αλυσίδες μπορούν

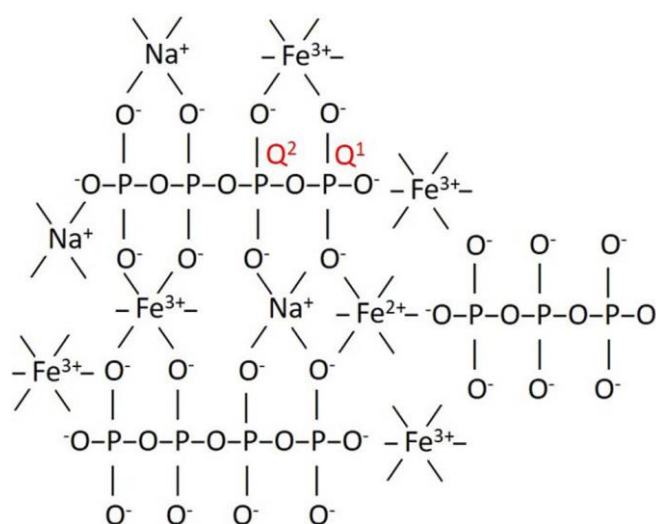
τότε να διαχωρίζονται από τις μερικώς υδρολυμένες αλυσίδες που είναι ακόμα προσδεμένες στην επιφάνεια και να εισέρχονται στο διάλυμα με αποτέλεσμα μια ομοιόμορφη διάλυση της υάλου που έχει γραμμική κινητική με τον χρόνο (B στάδιο).

Οι Caccina et al κατέληξαν επίσης στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός στρώματος στην επιφάνεια της υάλου (στάδιο A) κατέχει εξέχοντα ρόλο στη διαδικασία διάλυσής της [246]. Το προϊόν της αντίδρασης της επιφάνειας είναι πιθανό να έχει παρόμοιο μοριακό δίκτυο με αυτό της αρχικής υάλου, εκτός από τα ιόντα τροποποιητών, τα οποία αντικαθίστανται από ένα ιόν υδρογόνου και ένα ή παραπάνω μόρια νερού. Άλλη μια πιθανότητα είναι ότι το στρώμα μεταμορφώνεται με το πέρας του χρόνου από εντοπισμένες αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε ένα στρώμα γέλης. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης συμβαίνουν σε κατιόντα τροποποιητών, διαταράσσοντας τους ιοντικούς δεσμούς μεταξύ των φωσφορικών αλυσίδων. Μια χρήσιμη προσέγγιση για βελτίωση της χημικής ανθεκτικότητας των φωσφορικών υάλων είναι η προσθήκη διαφόρων οξειδίων [219]. Οι Feng et al. δημιούργησαν ένα μοντέλο προκειμένου να ποσοτικοποιήσουν τη σχέση ανάμεσα στη σύσταση της εκάστοτε υάλου και τη χημική τους ανθεκτικότητα [247]. Υπέθεσαν ότι οι δυνάμεις των δεσμών ανάμεσα στα κατιόντα και στα οξυγόνα και ο δομικός ρόλος μεμονωμένων στοιχείων στην υάλο είναι οι κυρίαρχοι παράγοντες στην εξάρτηση της σύστασης από τη χημική ανθεκτικότητα της υάλου. Μια βελτιωμένη τιμή αντοχής δομικού δεσμού υπολογίστηκε για υάλους με διαφορετική προσθήκη, η οποία ως εκ τούτου καθόρισε τη σειρά της αποτελεσματικότητας αυτών των προσθέτων οξειδίων για τη βελτίωση της αντοχής του γυαλιού. Η σειρά της αυξημένης αποτελεσματικότητας εκφράζεται ως εξής:



Από την άλλη μεριά ο Liu [248] προτείνει ότι το στάδιο B είναι σημαντικότερο και το στάδιο A είναι απλώς ένα στάδιο ενυδάτωσης της επιφάνειας της υάλου. Σημαντικό ρόλο στο στάδιο A παίζει και η φύση του κατιόντος υαλοτροποποιητή. Για παράδειγμα αν η υάλος περιέχει ασβέστιο στην σύστασή της τότε τα ιόντα Ca^{2+} συνδυάζονται με τα φωσφορικά τετράεδρα που φέρουν NBO's και σχηματίζουν περισσότερο σταθερούς δεσμούς λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας πολωσιμότητας των Ca^{2+} από αυτή των ιόντων Na^+ . Στην περίπτωση αυτή

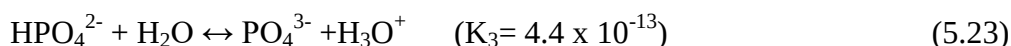
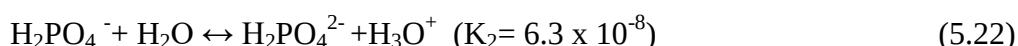
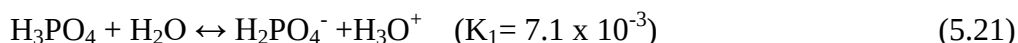
ουσιαστικά δεν υφίσταται το στάδιο των αντιδράσεων ιονταλλαγής. Τα δισθενή κατιόντα γενικότερα αναμένεται να ενισχύουν την χημική ανθεκτικότητα των υάλων καθώς λειτουργούν ως ιοντικές γέφυρες μεταξύ δύο φωσφορικών αλυσίδων ανάμεσα στα αγεφύρωτα οξυγόνα τους. Η χημική δομή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.16 έχει προταθεί από τον Van Wazer [249] σε μια τέτοια περίπτωση. Ανάλογη με τα ιόντα Ca^{2+} αναμένεται να είναι και η συμπεριφορά των ιόντων Mg^{2+} , Sr^{2+} και Ba^{2+} στο φωσφορικό πλέγμα έναρξης των διαδικασιών θραύσης του σκελετού της υάλου σε μικρότερα κομμάτια.



Εικόνα 5.16: Σχηματική αναπαράσταση των Na-Fe-πολυφωσφορικών υάλων: Τα Q^2 τετράεδρα συνδέουν τα γειτονικά τετράεδρα σε ένα φωσφορικό ανιόν και τα Q^1 τετράεδρα τερματίζουν τα ανιόντα αυτά. Τα ανιόντα συνδέονται με μεταλλικά κατιόντα τα οποία σχηματίζουν πολύεδρα με τα γειτονικά μη γεφυρωμένα οξυγόνα στα φωσφορικά τετράεδρα [14].

Όταν λοιπόν μια τυπική φωσφορική υάλος βυθίζεται στο νερό, διαλύεται ομοιόμορφα, με την ταυτόχρονη απελευθέρωση όλων των ειδών χωρίς να υπερβαίνει τα αντίστοιχα όρια διαλυτότητας στο διάλυμα. Φάσεις κατακρήμνισης που σχετίζονται με τα λιγότερο διαλυτά είδη θα σχηματιστούν στην υαλώδη επιφάνεια, όταν υπερβεί τα όρια διαλυτότητας και τα παραγόμενα επιφανειακά λεπτά στρώματα επηρεάσουν την κινητική διάλυσης. Υπό ουδέτερες ή ελάχιστα βασικές συνθήκες ($\text{pH} < 10$), οι ρυθμοί διάλυσης των δεσμών P-O-P είναι γενικά πολύ πιο αργοί από τους ρυθμούς ενυδάτωσης των M-O-P δεσμών (M= μέταλλο) και έτσι τα φωσφορικά ανιόντα τα οποία αποτελούν τις δομές των φωσφορικών υάλων είναι δυνατόν να

απελευθερωθούν ανέπαφα στο διάλυμα. Οι ρυθμοί διαλυτότητας σε όξινες συνθήκες μπορεί να είναι τάξεις μεγέθους ταχύτερες από εκείνες σε βασικό ή ουδέτερο περιβάλλον. Σύμφωνα μάλιστα με τους Es Soufi et al [207], οι τιμές του pH μειώνονται με το χρόνο. Από τις αναλύσεις που πραγματοποίησαν οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι οι τιμές pH των διαλυμάτων μετά την παραμονή των φωσφορικών υάλων, δείχνουν δύο φάσεις: 1) πριν τις 48 ώρες υπάρχει ξαφνική αλλοίωση ή η θερμοδυναμική ανισορροπία ανάμεσα στην ύαλο και στο υδατικό διάλυμα είναι αρκετά μεγάλη, δημιουργώντας μια ξαφνική μείωση του pH και 2) μετά τις 48 ώρες, λαμβάνει χώρα μια φάση επιβράδυνσης της διάβρωσης που σχετίζεται με τον κορεσμό του διαλύματος που οδηγεί στο σχηματισμό προστατευτικού στρώματος έναντι της διάχυσης στην επιφάνεια του γυαλιού. Αυτή η αλλαγή του pH εξαρτάται από τη χημική σύνθεση της ύαλου. Μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα αλκαλίων που συνέθεταν τις υάλους που εξέτασαν και τα φωσφορικά ιόντα της υαλώδους επιφάνειας απελευθερώθηκαν στο διάλυμα. Η ιοντοανταλλαγή αυτή παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του όξινου- βασικού χαρακτήρα του διαλύματος. Πράγματι, η μείωση του pH μπορεί να αποδοθεί στην αποσύνθεση των φωσφορικών οντοτήτων προς το διάλυμα και στη δυνατότητα σχηματισμού φωσφορικού οξέος που ελέγχεται από τις οντότητες H_2PO_4^- . Αυτές οι οντότητες λαμβάνονται από τον διαχωρισμό του ορθοφωσφορικού οξέος στο νερό [23], [24], [25], [26]:



Οι σταθερές διαχωρισμού επέτρεψαν το συμπέρασμα ότι τα διυδρογόνα φωσφορικά ιόντα H_2PO_4^- στο νερό είναι πολύ πιο άφθονα σε σύγκριση με τα μονοϋδρογόνα φωσφορικά ιόντα H_2PO_4^- και φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} .

Ακόμη, ο ρυθμός διάλυσης των φωσφορικών υάλων μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη υψηλής έντασης πεδίου κατιόντων, όπως Fe^{3+} και Al^{3+} , τα οποία δημιουργούν δεσμούς M-O-P δεσμούς, ανθεκτικούς στην ενυδάτωση [14].

Η αρχή έγινε το 1980, όταν οι Sales και Boatner [250], μελέτησαν τις φωσφορικές υάλους μολύβδου- σιδήρου και παρατήρησαν την υψηλή υδατική

ανθεκτικότητα συνοδευόμενη από χαμηλές θερμοκρασίες τήξης και επεξεργασίας, περίπου στους 800°C, με ρυθμό διάβρωσης 1000 φορές χαμηλότερο από τις βοριοπυριτικές υάλους. Ωστόσο, όπως τονίστηκε από τον Jantzen [23] οι υάλοι αυτές παρουσίαζαν έναν αριθμό προβλημάτων, που περιελάμβαναν χαμηλή χωρητικότητα φόρτωσης αποβλήτων, υψηλή διάβρωση τήγματος, ασυμβατότητα με ορισμένα υλικά και κακή θερμική σταθερότητα. Παράλληλα, η χημική σταθερότητα σε ακραίες συνθήκες στους 200°C σε 7 M διαλύματος NaCl ήταν κατώτερη από εκείνη των βοριοπυριτικών υάλων. Όμως, σύμφωνα με τον Jantzen [23] οι υάλοι αυτές αφενός μεν κατείχαν μικρό ποσοστό σιδήρου και αφετέρου έπασχαν από ταχεία κρυστάλλωση σε θερμοκρασίες κάτω των 550 °C [19].

Έπειτα αρκετοί ερευνητές οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη συγκεκριμένα του σιδήρου βελτιώνει την ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων [219], [244],[251]–[255]. Πιο συγκεκριμένα οι Day et al διαπίστωσαν ότι το δυαδικό σύστημα φωσφορικών υάλων σιδήρου έχει τη δυνατότητα ακινητοποίησης ραδιενεργών αποβλήτων, σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό και μάλιστα με χημική ανθεκτικότητα πολύ μεγαλύτερη από εκείνων των συμβατικών βοριοπυριτικών υάλων [14], [29], [233].

Ως παράδειγμα τέθηκαν τα συστήματα $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ και $x\text{Fe}_2\text{O}_3(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ παρόμοιων αναλογιών O/P. Παρατηρήθηκε ότι με αντικατάσταση του Na_2O με το Fe_2O_3 και προσαρμογή του περιεχομένου P_2O_5 για τη διατήρηση της επιθυμητής αναλογίας O/P, ο ρυθμός διάλυσης διαφέρει κατά τάξεις μεγέθους. Επιπλέον, αύξηση της αναλογίας O/P ($\text{O/P} > 3$) είναι δυνατόν να μειώσει το ρυθμό διαλυτότητας στην ύαλο. Κατ' αυτόν τον τρόπο και σύμφωνα με προηγούμενες αναλύσεις στο μηχανισμό και την κινητική του ρυθμού διάλυσης των συστάσεων των φωσφορικών υάλων, η βέλτιστη αναλογία O/P θα πρέπει να είναι κοντά στο 3.5, που αντιστοιχεί σε πυρο-φωσφορική Q^1 δομή [146], [161].

Στον πίνακα 5.7 δίδονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος $x\text{Fe}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$). Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (D_R) και του $\log D_R$.

Πίνακας 5.7: Πειραματικά δεδομένα και τιμές χημικής ανθεκτικότητας των υάλων

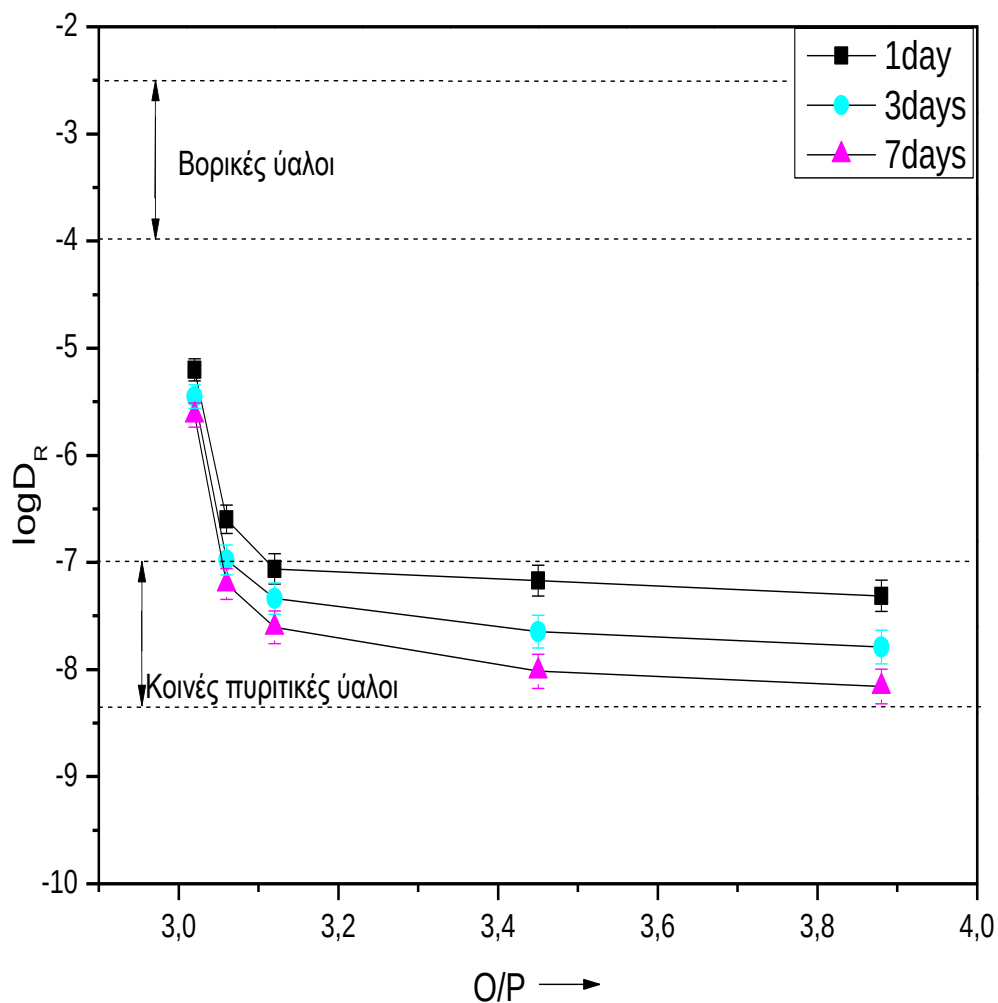
x=0.18 (mol)/ O/P=3.02							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,1050	0,1028	0,2430	0,0022	349,714	6,29085E-06	-5,20129
3		0,1013	0,2430	0,0037	1049,143	3,52669E-06	-5,45263
7		0,0992	0,2430	0,0058	2448,000	2,36928E-06	-5,62538
x=0.30 (mol)/ O/P=3.06							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,2337	0,2333	0,2340	0,0004	1584,0	2,52525E-07	-6,5977
3	0,2333	0,2332	0,2340	0,0005	4752,0	1,05219E-07	-6,97791
7	0,2332	0,2330	0,234	0,0007	11088,0	6,31313E-08	-7,19976
x=0.35 (mol)/ O/P=3.12							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,2649	0,2648	0,8000	0,0001	1152	8,68056E-08	-7,06145
3	0,2648	0,2648	0,8000	0,0001	3456	2,89352E-08	-7,53857
7	0,2648	0,2647	0,8000	0,0002	8064	2,48016E-08	-7,60552
x=0.40 (mol)/ O/P=3.45							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R

1	0,3052	0,3051	1,0290	0,0001	1481,143	6,75154E-08	-7,1706
3	0,30510	0,30510	1,0290	0,0001	4443,429	2,25051E-08	-7,64772
7	0,30510	0,30510	1,0290	0,0001	10368,000	9,64506E-09	-8,01569

x=0.50 (mol)/ O/P=3.88

HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,3198	0,3197	1,4290	0,0000	2057,143	4,86111E-08	-7,31326
3	0,3197	0,3197	1,4290	0,0000	6171,429	1,62037E-08	-7,79039
7	0,3197	0,3197	1,4290	0,0000	14400,000	6,94444E-09	-8,15836

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των παραπάνω πινάκων, παρουσιάζονται στην συνέχεια (εικόνα 5.17) τα διαγράμματα χημικής ανθεκτικότητας συναρτήσει του χρόνου για το υπό μελέτη σύστημα υάλων.



Εικόνα 5.17: Διάγραμμα λογαρίθμου ταχύτητας διαλυτοποίησης $\log DR$ στους $90^\circ C$ των υάλων του συστήματος $xFe_2O_3 (1-x)P_2O_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) και λόγο O/P: 3.02- 3.88. Δείχνονται επίσης συγκριτικά δεδομένα του $\log DR$ για βορικές και πυριτικές υάλους κασσιτέρου από την βιβλιογραφία.

Όπως είναι δυνατόν να παρατηρηθεί από την εικόνα 5.17 ο ρυθμός διάλυσης των φωσφορικών υάλων του συστήματος $xFe_2O_3 (1-x)P_2O_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) παρουσιάζει μείωση για χρονικό διάστημα μίας, τριών και επτά ημερών. Παράλληλα, ο ρυθμός διάλυσης επίσης μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού σιδήρου, επομένως η χημική ανθεκτικότητα του συστήματος αυξάνεται.

Παρατηρείται επίσης ότι το σύστημα υάλων παρουσιάζει εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα, η οποία με βάση την εικόνα 5.17 κυμαίνεται στις ίδιες τιμές με εκείνη

των πυριτικών υάλων, ενώ παράλληλα είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την χημική ανθεκτικότητα των απλών βορικών υάλων.

Ως γνωστόν, όταν στο τρισδιάστατο δίκτυο των Q^3 τετραέδρων τα οποία έχουν τρία γεφυρωμένα οξυγόνα και ένα μη γεφυρωμένο οξυγόνο ($P=O$) ($[O]/[P]=2.5$) προστεθεί οξείδιο, δηλαδή Fe_2O_3 και επέλθει αύξηση του λόγου O/P , τα γεφυρωμένα οξυγόνα ($P-O-P$) αντικαθίστανται από μη γεφυρωμένα οξυγόνα ($P-O\cdots Fe$) σχηματίζοντας ένα υπέρ-(ultra) φωσφορικό δίκτυο ($[O]/[P]<3$), βασιζόμενο σε τετράεδρα Q^2 και Q^3 . Στη μετα-φωσφορική στοιχειομετρία ($[O]:[P]=3.0$), τα τετράεδρα Q^2 συνδέονται σχηματίζοντας αλυσίδες και δακτυλίους οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με περισσότερο ιοντικούς δεσμούς $P-O-Fe-O-P$. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του σιδήρου παράγει πιο μικρού μήκους πολυφωσφορικές αλυσίδες, οι οποίες τερματίζονται σε τετράεδρα Q^1 . Στην πυροφωσφορική στοιχειομετρία ($[O]:[P]=3.5$), το φωσφορικό δίκτυο αποτελείται πρωταρχικά από διμερή Q^1-Q^1 . Το χημικά ανθεκτικό σύστημα υάλων κατέχει πυρο-φωσφορική στοιχειομετρία και η δομή του κυριαρχείται από δεσμούς $Fe\cdots O-P$ οι οποίοι συνδέουν τα γειτονικά διμερή Q^1-Q^1 [146].

Αυτά τα αποτελέσματα είναι συνεπή με θερμικές αναλύσεις, οι οποίες έδειξαν ότι η εισαγωγή σιδήρου στο δίκτυο καθιστά την υαλώδη μήτρα πιο θερμικά «σκληρή». Η συσχέτιση ανάμεσα στα αποτελέσματα του ρυθμού διάλυσης, τα αποτελέσματα θερμικών αναλύσεων τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αλλά και της πυκνότητας αποδεικνύουν ότι η εισαγωγή σιδήρου Fe_2O_3 στο υαλώδες δίκτυο οδηγεί σε ενίσχυση των αλυσίδων οι οποίες το αποτελούν [173], [207].

Με βάση τις αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για τη δομή του συστήματος υάλων $xFe_2O_3 (1-x)P_2O_5$ ($0.18 \leq x \leq 0.5$) [150], το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η αλλαγή στο μήκος της φωσφορικής αλυσίδας πιθανότατα οφείλεται στην αλλαγή σύνταξης των ιόντων σιδήρου και όχι στην αλλαγή της αναλογίας οξειδοαναγωγής [242]. Παράλληλα, είναι πιθανό στη δομή των φωσφορικών υάλων σιδήρου, τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} πιθανότατα συνδέονται με ομάδες FeO_6 , οι οποίες σχηματίζουν $(Fe_3O_{12})_{16}$ συστάδες- συμπλέγματα (clusters) τα οποία διασυνδέονται μέσω $(P_2O_7)_4$ ομάδων στο δίκτυο [30], [153].

Με βάση μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, αποδείχθηκε ότι ύαλοι με διαφορετικές Fe (II) και συγκεντρώσεις Fe (III) είχαν παρόμοιο αριθμό γεφυρωμένων ($-P-O-P-$) και μη γεφυρωμένων ($-P-O-Fe-$) οξυγόνων[9]. Αυτό το δομικό μοντέλο υποστηρίζεται επίσης από την παρατηρούμενη ανεξαρτησία της χημικής ανθεκτικότητας στο περιεχόμενο Fe (II) στην ύαλο [149].

Ωστόσο, υπάρχει σημαντικός αριθμός ιόντων φωσφόρου στο περιβάλλον συντονισμού σιδήρου ($Fe - P < 3.45 \text{ \AA}$) υπονοώντας την ύπαρξη γεφυρών $-Fe-O-P-$ στη δομή της υάλου που πιστεύεται ότι παίζει κρίσιμο ρόλο στην παρατηρούμενη ανώτερη χημική αντοχή αυτών των υάλων.

Επίσης, είναι πιθανό αυτή η μικρή μείωση στο ρυθμό διάλυσης να οφείλεται στο προστατευτικό στρώμα το οποίο δημιουργείται στην επιφάνεια της υάλου στα αρχικά στάδια της αντίδρασης και το οποίο είναι πλούσιο σε σίδηρο, επομένως είναι δυνατόν να επιβραδύνει το ρυθμό διάλυσης [2], [25], [153], [207], [219], [256].

Πάντως, οι μεταβολές στα φάσματα Raman και IR επιδεικνύουν τη συνύπαρξη των μονάδων Q^2 και Q^1 και τη μεταβολή των κυρίαρχων δομικών ομάδων Q^2 σε Q^1 . Η συνύπαρξη των ομάδων Q^2 και Q^1 και η μείωση της σχετικής συγκέντρωσης των πρώτων με αύξηση του λόγου O/P βελτιώνει τη χημική ανθεκτικότητα [1], [173].

5.5. Μελέτη Κβαντοχημικών Θεωρητικών Υπολογισμών

5.5.1. Περιγραφή Θεωρητικής Κβαντομηχανικής Υπολογιστικής Διαδικασίας

Για να επιτευχθεί ικανοποιητική προσέγγιση σε μια θεωρητική μελέτη μεγάλων μοριακών συστημάτων, θα πρέπει να είναι επιτυχής όχι μόνο η επιλογή του μοντέλου προσομοίωσης που θα χρησιμοποιηθεί, αλλά κυρίως η μεθοδολογία και το επίπεδο υπολογισμού, στην κατεύθυνση άντλησης και αξιοποίησης των πληροφοριών από την επεξεργασία των θεωρητικών αποτελεσμάτων (που αφορούν το υπό μελέτη σύστημα) με το μικρότερο δυνατό υπολογιστικό κόστος.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία των θεωρητικών μοντέλων ήταν αυτή των free cluster. Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόζεται όταν υπάρχει η ανάγκη μοντελοποίησης μεγάλων μοριακών συστημάτων όπως είναι οι ύαλοι. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, αντί να μοντελοποιηθεί ολόκληρο το σύστημα- το οποίο θα ήταν υπολογιστικά αδύνατο, μοντελοποιούνται αρχικά ορισμένα τμήματα. Στα τμήματα αυτά, π.χ. ένα φωσφορικό τετράεδρο, εφαρμόζεται η επιλεγόμενη μεθοδολογία και αξιοποιούνται τα αποτελέσματα των υπολογισμών που θα προκύψουν από αυτή την εφαρμογή ώστε να υπάρχει η δυνατότητα αξιολόγησής της σχετικά με το πόσο αξιόπιστη είναι. Στη συνέχεια το σύστημα ενισχύεται με επιπλέον τμήματα (cluster), τα οποία διατηρούν κάποιες από τις ιδιότητες του μελετώμενου συστήματος. Είναι, ωστόσο, σημαντικό να αναφερθεί ότι στην ουσία το τμήμα αυτό αποκόβεται από το σύνολο του μοριακού συστήματος, επομένως είναι πολύ πιθανό να υπάρχει περίσσεια φορτίου. Στην περίπτωση αυτή, γίνεται χρήση τερματικών ατόμων υδρογόνου, συνεισφέροντας κατά μόνο ένα ηλεκτρόνιο, προκειμένου να ισοσταθμιστεί το φορτίο και να διευκολυνθούν οι υπολογισμοί. Επίσης, είναι γνωστό ότι οι ύαλοι δεν αποτελούν κρυσταλλικά υλικά και επομένως δεν υπάρχει βάση δεδομένων (αρχεία cif), ώστε να σχεδιαστεί μια υπάρχουσα αρχική δομή και να υπάρξει η δυνατότητα οικοδόμησης καινούργιας υάλου, επομένως θα πρέπει να σχηματιστεί από την αρχή. Η χρήση cluster είναι πιο συνηθισμένη, δείχνοντας ποιοτικά αξιολογικά αποτελέσματα τα οποία συνάδουν με τη διεθνή βιβλιογραφία [257]–[259], ωστόσο και στην πιο πρόσφατη βιβλιογραφία [260], [261] όπως και στην παρούσα διατριβή, θα χρησιμοποιηθούν πέρα από τα clusters και δακτύλιοι.

Οι ab-initio κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, στο πλαίσιο της διατριβής, πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδο θεωριών HF και DFT και περιελάμβαναν: την βελτιστοποίηση της δομής (επιτρέποντας σε όλα τα άτομα του μοντέλου cluster την αλλαγή θέσης για την επίτευξη ελαχιστοποίησης της ενέργειας, επιβάλλοντας αυστηρά κριτήρια σύγκλισης), τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής του συστήματος καθώς και τον υπολογισμό των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης του φάσματος Raman. Οι υπολογισμοί αυτοί ολοκληρώθηκαν με τη βοήθεια του πολύ γνωστού λογισμικού πακέτου Gaussian 03140 της έκδοσης Revision-C.01, ενώ για την ευκολότερη και με οπτική αναπαράσταση εισαγωγή/εξαγωγή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Gauss View 3.0141. Με το ίδιο πρόγραμμα πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των συχνοτήτων δόνησης των αντίστοιχων

φασμάτων Raman τα οποία απεικονίζονται γραφικώς στο εύρος $400-2000\text{ cm}^{-1}$. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν σε περιβάλλον Windows 8 και χρησιμοποιήθηκε ισχυρός προσωπικός υπολογιστής με επεξεργαστή Intel Core™ i5-3350P CPU@3.10 GHZ με εγκατεστημένη μνήμη 4,00 GB για την κατά το δυνατό μείωση του χρόνου εκτέλεσης των υπολογισμών.

Οι μέθοδοι HF και DFT (σε επίπεδο θεωρίας B3LYP) είναι αυτές που επιλέχτηκαν σε συνδυασμό με τα σύνολα βάσης 3-21G* και 6-311+G(d,p) αντίστοιχα για όλα τα εμπλεκόμενα άτομα και εφαρμόστηκε στα επιλεγόμενα μοντέλα με την χρήση του προγράμματος Gaussian 03.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της επιλεγόμενης μεθοδολογίας χρησιμοποιήθηκαν οι υπολογισμοί HF και DFT για την ανάλυση των συχνοτήτων Raman επί των ήδη βελτιστοποιημένων δομών προηγούμενων θεωρητικών προσεγγίσεων. Σημειώνεται ότι οι θεωρητικά υπολογισμένες αρμονικές συχνότητες δόνησης είναι πιθανόν να διαφέρουν από τις αντίστοιχες πειραματικά παρατηρούμενες, γεγονός που οφείλεται στην παράβλεψη των μη αρμονικών επιδράσεων, την ενσωμάτωση των συσχετιζόμενων ηλεκτρονίων και την χρήση ενός πεπερασμένου συνόλου βάσης.

Χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς τις πειραματικές συχνότητες δόνησης των μεταφωσφορικών αλυσίδων και του πυροφωσφορικού ανιόντος, ένας γενικός παράγοντας κλίμακας που λήφθηκε για την ύπαρξη συμφωνίας με τις θεωρητικά λαμβανόμενες, ήταν το 1.014. Σημειώνεται τέλος ότι, η τιμή του συντελεστή κλίμακας 1.014 αντιστοιχεί στην ανάλυση συχνοτήτων της μεθόδου Hartree-Fock για το σύνολο συναρτήσεων βάσης 3-21G* και εμφανίζεται πολύ καλύτερη σε σχέση με τις τιμές των μεθόδων MP2 και B3LYP με το ίδιο σύνολο βάσης οι οποίες βρέθηκαν να είναι αντίστοιχα 1.172 και 0.963. Η αύξηση του συνόλου βάσης άλλαξε την τιμή του παράγοντα κλίμακας που δείχνει να αποκτά την καλύτερη τιμή προσέγγισης των πειραματικών συχνοτήτων εφαρμόζοντας την μεθοδολογία της B3LYP με το διευρυμένο σύνολο βάσης 6-311+G(d,p) όπου έχουν προστεθεί συναρτήσεις διάχυσης και συναρτήσεις πόλωσης αίροντας τους περιορισμούς που επιβάλλει στην κατανομή των ηλεκτρονίων το σύνολο βάσης 3-21G*.

5.5.2. Εισαγωγή

Στην παράγραφο αυτή διερευνάται η δομή των φωσφορικών υάλων σιδήρου, η οποία όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανεξάρτητα από τις αρχικές πρώτες ύλες, η τελική ύαλος έχει Fe^{2+} και Fe^{3+} κατιόντα. Η κρυσταλλογραφική απεικόνιση είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, καθώς το φωσφορικό σύστημα σιδήρου αποτελείται πάνω από είκοσι διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις, στις οποίες ο σίδηρος μπορεί να εμφανίζεται και στις δύο καταστάσεις σθένους ενώ οι αριθμοί σύνταξης του οξυγόνου μπορεί να είναι από 4 έως 6. Για υάλους οι οποίες κατέχουν περίσσεια P_2O_5 κάποια πιθανά δομικά μοντέλα έχουν ήδη προταθεί. Η αρχή πραγματοποιήθηκε από τους Wedgwood [230], όπου η δομή της υάλου σχηματίστηκε από τρεις διαφορετικές μονάδες $[\text{FeO}_4]^-$ και $[\text{PO}_4]^+$ τετράεδρα τα οποία μοιράζονται και τις τέσσερις κορυφές σαν $\alpha\text{-FePO}_4$ και $\text{O}=\text{PO}_3$ μονάδες. Οι μονάδες αυτές είναι PO_4 τετράεδρα με ένα τερματικό οξυγόνο που συνδέεται με διπλό δεσμό και τρεις κορυφές οι οποίες μοιράζονται ένα άτομο οξυγόνου που συνδέεται με απλό δεσμό. Σε αυτό το μοντέλο όλα τα κατιόντα Fe^{2+} είναι παρόντα στο δίκτυο ως τροποποιητές σε οκταεδρική σύνταξη.

Το επόμενο μοντέλο προτάθηκε από τους Marasinghe et al [148] και βασίστηκε στην κρυσταλλική δομή του $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ στην οποία ένα κατιόν δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} βρίσκεται σε τριγωνική πρισματική σύνταξη και δύο κατιόντα τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} σε οκταεδρική σύνταξη. Από την άλλη μεριά, υάλοι οι οποίες κατέχουν μεγάλο ποσοστό Fe_2O_3 επιδεικνύουν αντισιδηρομαγνητική τάξη μικρής εμβέλειας σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρόμοιες με $\alpha\text{-FePO}_4$ του χαλαζία, δηλαδή με το πρώτο δομικό μοντέλο. Οι Wright et al [262] πρότειναν ένα ετερογενές μοντέλο που συνδυάζει περιοχές με εναλλασσόμενα $[\text{FeO}_4]^-$ και $[\text{PO}_4]^+$ τετράεδρα που μοιράζονται γωνίες, μαζί με ξεχωριστές περιοχές στις οποίες η ύαλος περιέχει τόσο τετραεδρικά Fe^{3+} όσο και οκταεδρικά $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ κατιόντα.

Πρόσφατα οι Stoch et al. [263],[264], [265] πρότειναν ένα μοντέλο βασισμένο σε υπολογισμούς συναρτησιακής θεωρίας πυκνότητας (DFT) και φασματοσκοπικές μελέτες στις οποίες οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου είναι κατασκευασμένες από μικρούς δακτυλίους. Τα άτομα σιδήρου στον δακτύλιο είναι Fe^{3+} με αριθμό σύνταξης 4 και είναι υαλοσχηματιστές δικτύου. Για την εκπλήρωση της ουδετερότητας φορτίου της δομής ένα μέρος του σιδήρου πρέπει να βρίσκεται σε θέση εκτός δακτυλίου σε

σύνταξη 5 ή 6 ως δισθενής ή τρισθενής σίδηρος ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης και τη χημική σύσταση της υάλου.

Με βάση αυτό το θεωρητικό πλαίσιο στη συνέχεια θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν με βάση την υπόθεση ότι οι φωσφορικές υάλιοι σιδήρου αποτελούνται από μικρούς δακτυλίους και τα φάσματα των θεωρητικών υπολογισμών θα συγκριθούν με εκείνα των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αντίστοιχων κρυσταλλικών δομών. Προηγουμένως, θα επιχειρηθεί να αναλυθεί καθεμία από τις δομικές μονάδες που αποτελούν μια φωσφορική υάλιο σιδήρου με τη μορφή ελεύθερων cluster και τα αποτελέσματα θα συγκριθούν επίσης με τα πειραματικά αποτελέσματα. Παράλληλα, θα διευκρινιστεί ποια μεθοδολογία και ποιο από τα σύνολα βάσης που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα.

5.5.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Οι βασικές δομικές μονάδες των φωσφορικών υάλων είναι τα P-τετράεδρα, τα οποία προκύπτουν από το σχηματισμό του sp^3 υβριδισμού των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας του φωσφόρου (ηλεκτρόνια P ($3s^2 3p^3$)). Τα τετράεδρα αυτά συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς με γεφυρωμένα οξυγόνα, ενώ ταξινομούνται με χρήση ορολογίας Q^i , στην οποία το i αντιπροσωπεύει τον αριθμό των γεφυρωμένων οξυγόνων ανά τετράεδρο. Ταυτόχρονα, η βασική δομική μονάδα της υάλου P_2O_5 είναι το φωσφορικό τετράεδρο $P\text{O}_3O$, όπου τα τρία γεφυρωμένα οξυγόνα του, βοηθούν τον σχηματισμό μιας τυχαίας τρισδιάστατης δομής[197]. Η προσθήκη αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών σε αυτή την τρισδιάστατη δομή σε υάλους μεταφωσφορικής στοιχειομετρίας, έχει ως αποτέλεσμα τη διάρρηξη των γεφυρών P-O-P και στη συνέχεια τη δημιουργία δακτυλίων και τετραέδρων $P\text{O}_2\text{O}_2^-$. Δηλαδή, ο τρόπος σύνδεσης των φωσφορικών τετραέδρων αλλάζει και αυτό έχει ως αποτέλεσμα δομικές μεταβολές και διαφοροποιήσεις στα δονητικά φάσματα.

Τέτοιου είδους θεωρητικές μελέτες, οι οποίες δηλαδή αναπαριστούν τη μεταφωσφορική στοιχειομετρία και έχουν ως στόχο τις δονητικές μεταβολές ανάλογα με τον αριθμό των υποκαταστατών (αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών όπως Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν και τα αποτελέσματα αυτών είναι εξαιρετικής σημασίας. Συγκεκριμένα οι Anastasopoulou et al. [266] στην εργασία

τους κατέληξαν ότι οι αλλαγές στις ιδιότητες των μεταφωσφορικών υάλων ανάλογα το είδος του κατιόντος-τροποποιητή, οφείλονται στην επίδραση των μεταλλικών κατιόντων στην διαμόρφωση ελάχιστης ενέργειας του φωσφορικού δικτυώματος. Δηλαδή, η εισαγωγή αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών επιφέρει αναδιαμόρφωση του φωσφορικού δικτυώματος, δημιουργώντας μη γεφυρωμένο οξυγόνο στο αρχικό φωσφορικό τετράεδρο $P\text{O}_3\text{O}$, με αποτέλεσμα την εξίσωση των δεσμών στα δύο αγεφύρωτα οξυγόνα (τετράεδρο $P\text{O}_2\text{O}_2^-$) και την κατάταξη αυτών στην κατηγορία των “NBOs”. Με αυτή τη συνθήκη παρατήρησαν μέσω της θεωρητικής μελέτης ότι η εισαγωγή μικρότερων κατιόντων Na^+ έχουν την τάση να παρεμβάλλονται ανάμεσα στα φωσφορικά τετράεδρα $P\text{O}_2\text{O}_2^-$ των clusters, ενώ αντίστοιχα η εισαγωγή μεγαλύτερων σε μέγεθος κατιόντων— και τυπικά διπλάσιου φορτίου— Sr^{2+} και Ca^{2+} , έχει ως αποτέλεσμα αυτά να τοποθετούνται στην άκρη των clusters και κοντά στα τερματικά φωσφορικά τετράεδρα $P\text{O}_3^{2-}$ με σκοπό να αντισταθμίσουν το μεγαλύτερο συνολικά αρνητικό φορτίο των τριών αγεφύρωτων οξυγόνων τους (-2).

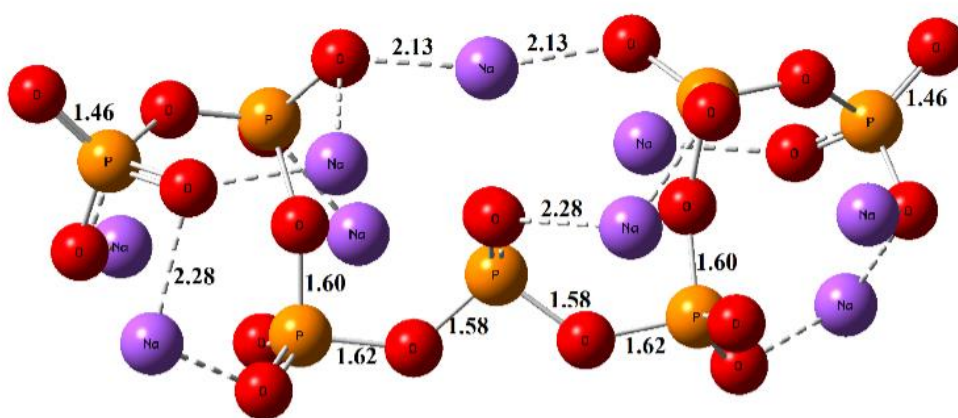
Βάσει αυτών των σημαντικών συμπερασμάτων για τη συμπεριφορά των υποκαταστατών, σε αυτή την παράγραφο πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια σύγκρισης αυτών των θεωρητικών φασμάτων τα οποία υπολογίστηκαν εκ νέου, με αντίστοιχα θεωρητικών μοντέλων τα οποία θα προσομοιάζουν μια ύαλο σιδήρου μεταφωσφορικής στοιχειομετρίας. Αρχικό προβληματισμό αποτέλεσε η ενδεχόμενη συμπεριφορά του σιδήρου στο υαλώδες πλέγμα και κυρίως εάν θα έχει την τάση να παρεμβάλλεται ανάμεσα στα φωσφορικά τετράεδρα $P\text{O}_2\text{O}_2^-$ ή εάν θα μένει στην άκρη των clusters και κοντά στα τερματικά φωσφορικά τετράεδρα $P\text{O}_3^{2-}$, ως αντισταθμιστής φορτίου.

Στη συνέχεια, για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων, με την παραπάνω συλλογιστική πραγματοποιήθηκε σύγκριση φασμάτων σε θεωρητικά μοντέλα τα οποία προσομοιάζαν πυρο-φωσφορική στοιχειομετρία, αλλά και στοιχειομετρία πιο πολύπλοκων δομών.

Τα φάσματα που προέκυψαν σε όλες τις περιπτώσεις είναι αποτέλεσμα των θεωρητικών υπολογισμών. Βασική προϋπόθεση για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων ήταν η ταυτοποίηση όλων των παρατηρούμενων ταινιών στα φάσματα Raman με συγκεκριμένες δομικές μονάδες, αλλά και με τα φάσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα cluster 36 ατόμων (Na/P-cluster-36 Εικόνα 5.19 α), το οποίο αποτελείται από επτά φωσφορικά τετράεδρα (πέντε $\text{P}\text{O}_2\text{O}_2^-$ και δύο PO_3^{2-} τετράεδρα), εννέα κατιόντα Na^+ και είναι αντιπροσωπευτικό της υάλου με λόγο $\text{O/P} = 3.14$ και σύσταση $0.56\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.44\text{P}_2\text{O}_5$. Παράλληλα, στην εικόνα 5.19 β, επιλέχθηκε ένα μοντέλο (Fe/P-cluster-34), το οποίο αποτελείται επίσης από επτά φωσφορικά τετράεδρα (πέντε $\text{P}\text{O}_2\text{O}_2^-$ και δύο PO_3^{2-} τετράεδρα) και τέσσερα κατιόντα Fe^{2+} (το μονοσθενές κατιόν Na^+ χρησιμοποιείται για την ισορροπία θετικών και αρνητικών φορτίων) και είναι αντιπροσωπευτικό της υάλου με λόγο $\text{O/P}=3.14$ και σύσταση $0.50\text{FeO} \cdot 0.06\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.44\text{P}_2\text{O}_5$.

Όπως χαρακτηριστικά παρατηρείται στην εικόνα 5.18.α (Na/P-cluster-36) και έρχεται σε πλήρη συσχέτιση με παλαιότερες ερευνητικές εργασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, τα άτομα Na^+ φαίνεται να παρεμβάλλονται ενδιάμεσα από τα φωσφορικά τετράεδρα $\text{P}\text{O}_2\text{O}_2^-$, συμμετέχοντας ενεργά στο υαλώδες δικτύωμα.



(α)



Στην υπολογισμένη δομή της εικόνας 5.18.β, (Fe/P-cluster-34), παρατηρείται και πάλι ότι το κατιόν του Na^+ έχει και σε αυτή την περίπτωση την τάση να παρεμβάλλεται ανάμεσα στα φωσφορικά τετράεδρα $\text{P}\text{O}_2\text{O}_2^-$. Αντίστοιχα, το κατιόν του σιδήρου, φαίνεται να λαμβάνει θέση στην άκρη των τετραέδρων $\text{P}\text{O}\text{O}_3^{2-}$, ως αντισταθμιστής φορτίου. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συσχέτιση με τους Anastasopoulou et al. [266] οι οποίοι εκτός του Na^+ εξέτασαν και το κατιόν Ca^{2+} , ενισχύοντας την άποψη ότι η μεταβολή κατιόντος- τροποποιητή επιφέρει αναδιαμόρφωση του φωσφορικού δικτυώματος με αποτέλεσμα πιθανή αλλαγή στις ιδιότητες των μεταφωσφορικών υάλων. Ωστόσο, προκαλεί εντύπωση το γεγονός ότι το κατιόν Fe^{2+} έχει συμπεριφορά αντίστοιχη με εκείνης του Ca^{2+} , δηλαδή λαμβάνει θέση στην άκρη των τετραέδρων $\text{P}\text{O}\text{O}_3^{2-}$, ως αντισταθμιστής φορτίου, παρόλο που ως προς το μέγεθος είναι αρκετά μικρότερο.

166

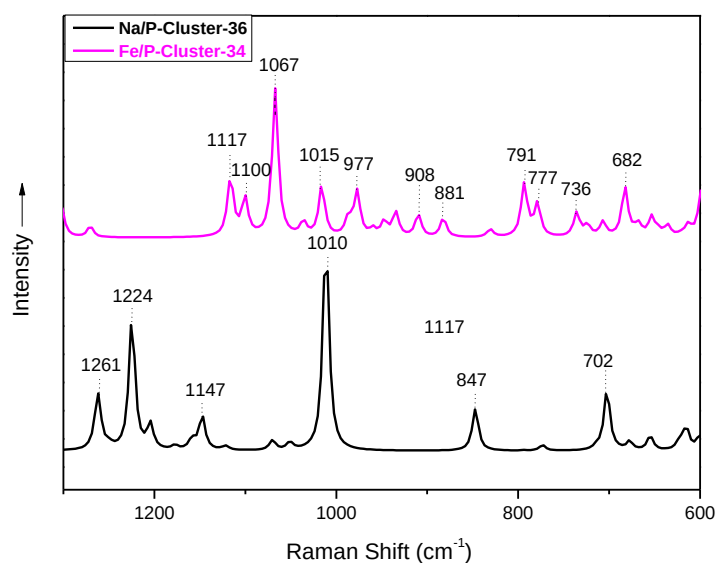
Πίνακας 5.8: Μήκη δεσμών στις δομές Na/P-cluster-36 και Fe/P-cluster-34 σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p).

Παράμετροι	Na/P-cluster-36	Fe-/P-cluster-34
P- O _b μήκος δεσμού (Å)	1.58- 1.71	1.58- 1.64
P-O _{nb} μήκος δεσμού (Å)	1.46-1.49	1.45- 1.48
Na-O μήκος δεσμού (Å)	2.11- 2.41	-----
Fe-O μήκος δεσμού (Å)	-----	1.88- 1.93

Οι μέσες ενδοατομικές αποστάσεις όπως φαίνονται στον πίνακα 5.8, συνάδουν με βιβλιογραφικά δεδομένα θεωρητικών μοντέλων μεταφωσφορικών υάλων (Na-O=2.43Å[267]). Παράλληλα, όσον αφορά την απόσταση φωσφόρου-οξυγόνου P-O διαχωρίζονται σε μη γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (P-O- ή P-Onb) που έχουν μικρότερο μήκος δεσμών απ ότι τα γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (P-Ø ή P-Ob), που έχουν μεγαλύτερο. Ανάλογες τιμές έχουν αναφερθεί για τους δεσμούς P-O_{nb} και P-O_b στην βιβλιογραφία που βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα [268]–[272].

Παράλληλα, παρόλο που το μέγεθος του κατιόντος Fe²⁺ είναι θεωρητικά μικρότερο από εκείνο του Na⁺, η ενδοατομική απόσταση Fe-O είναι μικρότερη από την αντίστοιχη Na-O. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι ο σίδηρος σχηματίζει μια διαφορετική δομή, αποτέλεσμα το οποίο προκύπτει και από τις συνολικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων οι οποίες είναι μικρότερες για το Fe-Na/cluster-34 σε σχέση με το Na/P-cluster-36.

Σαφώς τα δεδομένα που προκύπτουν από τις ενδοατομικές αποστάσεις δεν αποτελούν ένδειξη για αυτή την υπόθεση, γι' αυτό και εξετάστηκαν τα φάσματα Raman που προέκυψαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς (Εικόνα 5.19). Για την δημιουργία του φάσματος Raman χρησιμοποιήθηκε για κάθε μια δονητική κατάσταση, μια συνάρτηση Gaussian.



Εικόνα 5.19: Θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα Raman σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p) για τις δομές μετα- Na /P-cluster-36) και μετα- Fe/P-cluster-34).

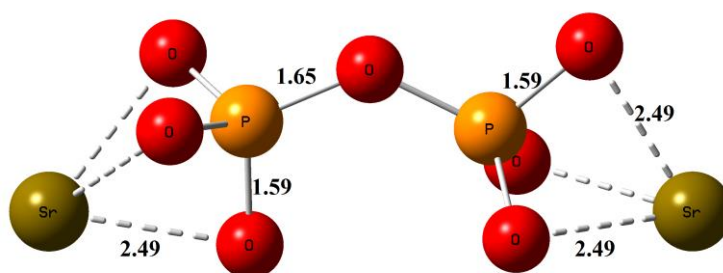
Όπως παρατηρείται στην εικόνα 5.19 τα φάσματα Raman παρουσιάζουν αρκετές διαφορές.

Είναι γνωστό ότι τα φάσματα Raman των μεταφωσφορικών υάλων παρουσιάζουν συνήθως δύο ισχυρά πολωμένες ταινίες στους ~ 1150 και ~ 700 cm^{-1} και οι οποίες συνοδεύονται από δύο μικρότερες μη πολωμένες ταινίες στους ~ 1260 και 300 cm^{-1} [273]. Τα φάσματα της εικόνας 5.19 των δομών (Na/P-cluster-36 και Fe/P-cluster-34), πιστοποιούν ότι οι βασικές ταινίες στα πειραματικά φάσματα των μεταφωσφορικών υάλων που αναφέρονται παραπάνω, αναπαράγονται ικανοποιητικά από τους παρόντες θεωρητικούς υπολογισμούς.

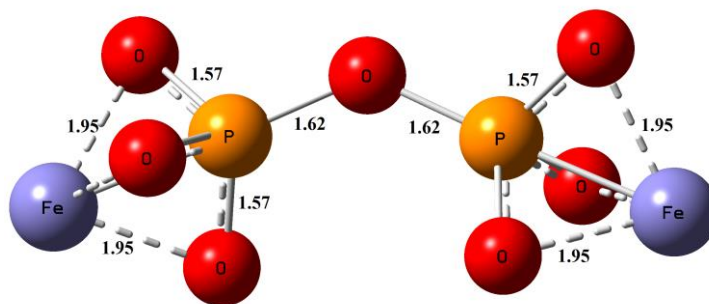
Ωστόσο, παρατηρείται ότι το φάσμα της δομής μετα- Fe/P-cluster-34) εμφανίζει επιπλέον κορυφές οι οποίες αποτελούν ίσως μια επιπλέον ένδειξη ότι η εισαγωγή σιδήρου σε μια μεταφωσφορική δομή δημιουργεί συνθήκες διαφορετικού είδους αλληλεπιδράσεων. Η φύση του δεσμού του σιδήρου με τα γειτονικά οξυγόνα πιθανόν να έχει μεγαλύτερο ομοιοπολικό χαρακτήρα σε αντίθεση με το νάτριο όπου ο δεσμός είναι καθαρά ιοντικός. Αυτό εξηγεί την μεγαλύτερη ισχύ των αλληλεπιδράσεων του σιδήρου και επομένως την διαφοροποίηση των κορυφών του φάσματος της παραπάνω αναφερόμενης δομής. Η εξήγηση αυτή ενισχύεται και από τη σχετικά μικρή τιμή της ιοντικής ακτίνας του κατιόντος σιδήρου (70pm) η οποία αντιστοιχεί τελικά σε μεγάλη ενέργεια ιοντισμού (762,5 kJ/mol). Επομένως τα κατιόντα σιδήρου

δρουν τοπικά χωρίς να εμφανίζουν τον απεντοπισμένο χαρακτήρα του ηλεκτρονιακού φορτίου άλλων κατιόντων π.χ. ασβεστίου, προκαλώντας έτσι μεγάλη ανακατανομή φορτίου στα οξυγόνα του εγγύτερου περιβάλλοντος (άρα ισχυρές αλληλεπιδράσεις), διαμορφώνοντας μικρές αποστάσεις ισορροπίας (πίνακας. 5.8).

Για την περαιτέρω κατανόηση της επίδρασης των κατιόντων σιδήρου στη διαμόρφωση του φωσφορικού δικτυώματος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων δύο θεωρητικών μοντέλων τα οποία προσομοίαζαν πυρο-φωσφορική στοιχειομετρία. Στην εικόνα 5.20 (α) παρατηρείται με αντίστοιχο τρόπο η μοντελοποίηση της βασικής μονάδας της υάλου $0.67\text{SrO} \cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$, πυροφωσφορικής στοιχειομετρίας. Το μοντέλο περιλαμβάνει δύο κατιόντα Sr^{2+} και δύο φωσφορικά τετράεδρα (PO_4), δηλαδή μια δομή που περιέχει στο σύνολο 11 άτομα (Sr/P-cluster-11).



(α)



(β)

Εικόνα 5.20: Δομές υπολογισμένες σε επίπεδο θεωρίας HF/3-21G* για τις δομές Sr/P-cluster-11 (πάνω) και P-Fe/P-cluster-11(κάτω), όπου: πορτοκαλί-P, κόκκινο-O, μπλε- Fe και πράσινο- Sr. Σημειώνονται ενδιάμεσα από τα άτομα οι αποστάσεις τους.

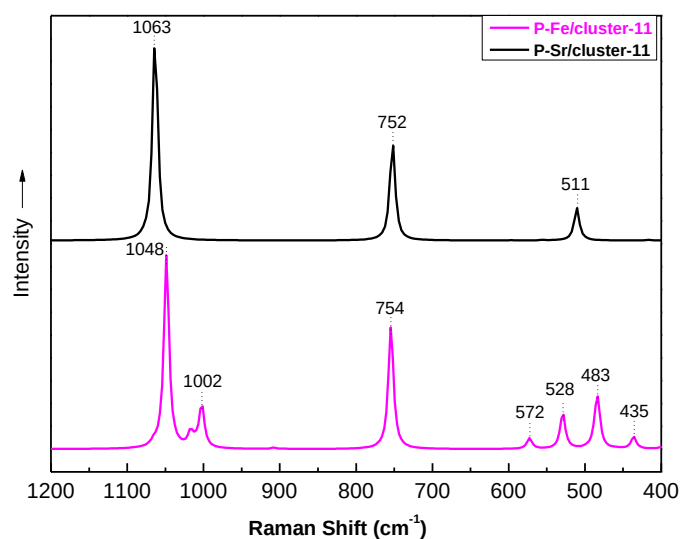
Κατ' αντιστοιχία στην εικόνα 5.20 (β) φαίνεται η μοντελοποίηση της φωσφορικής υάλου σιδήρου πυροφωσφορικής στοιχειομετρίας (2:1), $0.67\text{FeO} \cdot 0.33\text{P}_2\text{O}_5$. Και σε αυτή την περίπτωση το μοντέλο περιλαμβάνει δύο κατιόντα Fe^{2+} και δύο φωσφορικά τετράεδρα (PO_4), ενώ στο σύνολό της η δομή περιέχει επίσης 11 άτομα (Fe/ P-cluster-11).

Οι ενδοατομικές αποστάσεις των δομών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9 που ακολουθεί:

Πίνακας 5.9: Μήκη δεσμών των P-Sr/cluster-11 και Fe/P-cluster-11 που αντιστοιχούν σε πυροφωσφορικές δομές σε επίπεδο θεωρίας HF/3-21G*

Παράμετρος	P-Sr/cluster-11	Fe/P-cluster-11
P- O _b μήκος δεσμού (Å)	1.65	1.62
P-O _{nb} μήκος δεσμού (Å)	1.59	1.57
Sr- O	2.49	-----
Fe-O	-----	1.95

Με βάση τα αποτελέσματα που εμφανίζονται στον πίνακα 5.9 φαίνεται ότι στην περίπτωση της δομής Fe/ P-cluster-11, οι ενδοατομικές αποστάσεις τόσο των δεσμών P-O_b όσο και P-O_{nb} είναι ελάχιστα μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες αποστάσεις της δομής Sr/ P-cluster-11 και συνάδουν με αποτελέσματα παλαιότερων εργασιών[263], [265]. Ωστόσο και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται ότι η τάση που έχουν τα κατιόντα Sr και Fe είναι να αντισταθμίζουν το ολικό φορτίο, χωρίς στην ουσία να εμπλέκονται ενδιάμεσα από τα δύο φωσφορικά τετράεδρα. Για πιο λεπτομερή ανάλυση, παρατίθενται στην εικόνα 5.21 τα φάσματα Raman που προέκυψαν βάσει των υπολογισμών επιπέδου θεωρίας HF/3-21G*για τη δομή Sr/ P-cluster-11 και Fe/P-cluster-11.

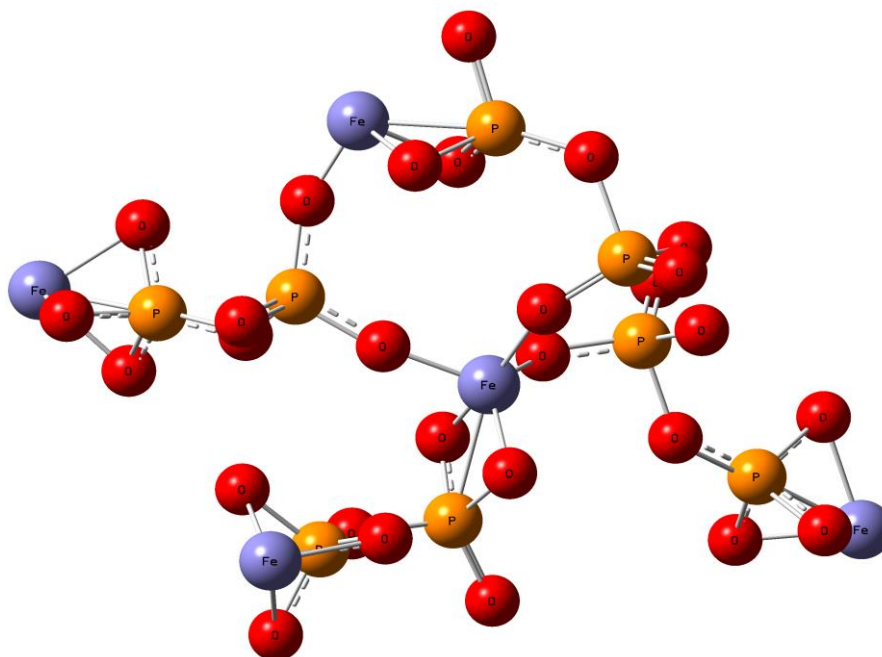


Εικόνα 5.21: Θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα Raman για τη δομή: (α) πυρο-Sr (Sr/P-cluster-11) και (β) πυρο-Fe (Fe/ P- cluster-11), σε επίπεδο θεωρίας HF/3-21G*.

Τα θεωρητικά φάσματα Raman της εικόνας 5.21 δεν επιδεικνύουν μεγάλες διαφορές. Πιο συγκεκριμένα στο υπολογισμένο φάσμα της δομής Sr /P- cluster-11 η κύρια ταινία εμφανίζεται στους 1063cm^{-1} και οφείλεται σε δονήσεις $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των δύο φωσφορικών τετραέδρων της πυροφωσφορικής μονάδας $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Παράλληλα, στους 752cm^{-1} εμφανίζονται οι συχνότητες των συμμετρικών δονήσεων $\nu_s(\text{P-O-P})$ των γεφυρών των δύο τετραέδρων των πυροφωσφορικών μονάδων $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, ενώ στους 484cm^{-1} εμφανίζονται και οι δονήσεις κάμψης $\delta(\text{O-P-O})$ των ίδιων μονάδων. Οι ίδιες ταινίες εμφανίζονται και στο υπολογισμένο φάσμα της δομής Fe/P-cluster-11, αλλά με ελάχιστη μετατόπιση. Δηλαδή η κύρια ταινία η οποία αποδίδεται σε δονήσεις $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των δύο φωσφορικών τετραέδρων της πυροφωσφορικής μονάδας $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη στους 1048cm^{-1} , αλλά και εκείνη που αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις των γεφυρών (P-O-P) εμφανίζεται στους 754cm^{-1} . Σε γενικές γραμμές τα φάσματα δεν παρουσιάζουν διαφορές, ενώ φαίνεται και σε αυτή την περίπτωση ότι το κατιόν Fe^{2+} δεν εισχωρεί ανάμεσα στο υαλώδες δικτύωμα. Παράλληλα, συμπεριφέρεται παρόμοια με τα κατιόντα Sr^{2+} , ενώ το μέγεθός του είναι πολύ πιο μικρό.

Εξετάζοντας μια δομή περισσότερων ατόμων της εικόνας 5.22 στην οποία υπερισχύει η πυροφωσφορική στοιχειομετρία και τα αντίστοιχα δεδομένα του πίνακα

5.10, όπως άλλωστε ισχύει στην πλειοψηφία των φωσφορικών υάλων σιδήρου που εξετάστηκε σε προηγούμενη παράγραφο, είναι δυνατόν να εξαχθούν σημαντικές παρατηρήσεις τόσο για τις ενδοατομικές αποστάσεις, όσο και για τα θεωρητικά υπολογισμένα φάσματα. Στην εικόνα 5.22 παρατηρείται το θεωρητικό μοντέλο Fe/P-cluster-41, το οποίο περιλαμβάνει ένα κεντρικό άτομο σιδήρου (Fe) να συνδέεται με τέσσερις πυρομονάδες $P_2O_7^{4-}$, στην άκρη των οποίων είναι τοποθετημένα τέσσερα (4) κατιόντα σιδήρου. Στο σύνολό της η δομή αποτελείται από 41 άτομα.



Εικόνα 5.22: Δομή υπολογισμένη σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p) για τη δομή Fe/ P-cluster-41, όπου: πορτοκαλί-P, κόκκινο-O, μπλε- Fe.

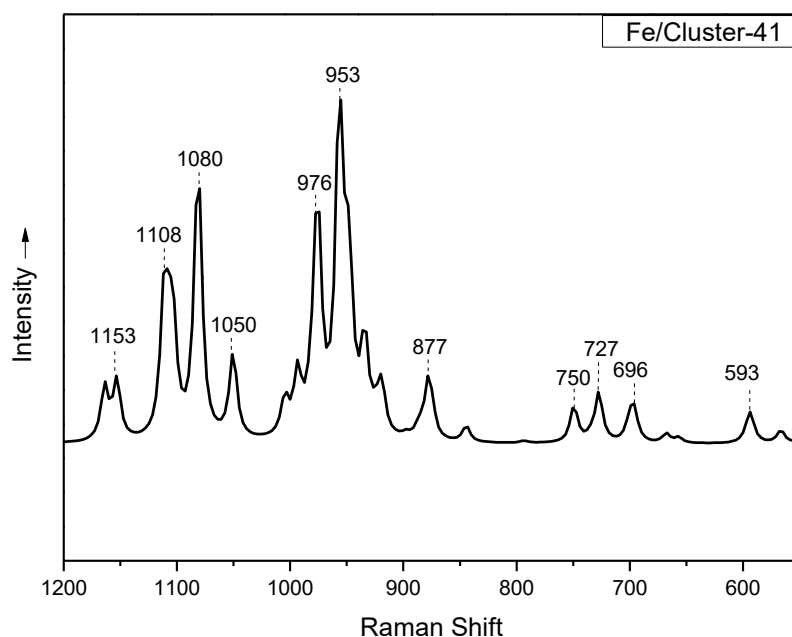
Κατ' αντιστοιχία, στον πίνακα 5.10 παρατίθενται οι ενδοατομικές αποστάσεις της δομής Fe/ P-cluster-41, όπως προέκυψαν μέσω του προγράμματος GaussView 5.0.8.

Πίνακας 5.10: Μήκη δεσμών στη δομή Fe/ P-cluster-41 σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p).

Παράμετροι	Fe/ P-cluster-41
P- O _b μήκος δεσμού (Å)	1.60
P-O _{nb} μήκος δεσμού (Å)	1.51
Fe- O	1.81

Σε σύγκριση με τις ενδοατομικές αποστάσεις των δομών Sr/ P-cluster-11 και Fe/ P-cluster-11 που αντιστοιχούν σε πυροφωσφορικές δομές (Πίνακας 5.9), παρατηρείται ότι στη δομή η οποία περιλαμβάνει πολλά περισσότερα άτομα (Fe/ P-cluster-41), τα μήκη των δεσμών P-O_{nb} και Fe-O παρουσιάζονται να έχουν υποστεί μείωση. Αυτό είναι αρκετά λογικό, καθώς μια δομή περισσότερων ατόμων αναμένεται να είναι σχετικά πιο συμπαγής, σε σχέση με μια αντίστοιχη πιο «απλή». Ακόμη, μια εμφανής παρατήρηση είναι ότι τα οξυγόνα τα οποία βρίσκονται γύρω από το κεντρικό άτομο σιδήρου (Fe), έχουν πολύ μικρότερη απόσταση σε σχέση με τα αντίστοιχα τερματικά. Παράλληλα, τα φωσφορικά τετράεδρα τα οποία αποτελούν τις πυρο-μονάδες και σχηματίζουν τις γέφυρες P-O-P φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη απόσταση O-P, καθώς βρίσκονται κοντά στα τερματικά άτομα σιδήρου. Αυτό αποτελεί ενδεχομένως μια ένδειξη ότι τα άτομα του σιδήρου σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς έλκοντας τα άτομα που βρίσκονται κοντά τους.

Στη συνέχεια (Εικόνα 5.23) παρατίθενται τα φάσματα Raman που προέκυψαν βάσει των υπολογισμών σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p) για τη δομή Fe/ P-cluster-41.



Εικόνα 5.23: Θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα Raman σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-311+G(d,p) για τη δομή Fe/ P-cluster-41.

Στο φάσμα της εικόνας 5.23 εμφανίζεται το θεωρητικά υπολογισμένο φάσμα της δομής Fe/P-cluster-41. Όπως είναι φυσικό, παρουσιάζει παραπάνω ταινίες από τις δομές λιγότερων ατόμων που αναλύθηκαν προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερης έντασης ταινία εμφανίζεται στους 953 cm^{-1} και αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των φωσφορικών τετραέδρων. Ακόμη, παρατηρείται μια μεγάλης έντασης κορυφή στους 1080 cm^{-1} και οφείλεται σε δονήσεις $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των φωσφορικών τετραέδρων της πυροφωσφορικής μονάδας $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Παράλληλα, στους 877 cm^{-1} εμφανίζονται οι συχνότητες των συμμετρικών δονήσεων $\nu_s(\text{P-O-P})$ των γεφυρών των δύο τετραέδρων των πυροφωσφορικών μονάδων $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, ενώ σε χαμηλότερες συχνότητες εμφανίζονται οι δονήσεις κάμψης $\delta(\text{P-O-P})$ και $\delta(\text{O-P-O})$.

Σε σχέση με τα φάσματα της εικόνας 5.21 πυροφωσφορικής στοιχειομετρίας (Sr/P-cluster-11 και Fe/P-cluster-11) στα οποία ήδη είχε παρατηρηθεί μετατόπιση της ταινίας που αποδίδεται στις δονήσεις $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των φωσφορικών τετραέδρων της πυροφωσφορικής μονάδας $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, φαίνεται ότι η εισαγωγή περισσότερων ατόμων στο

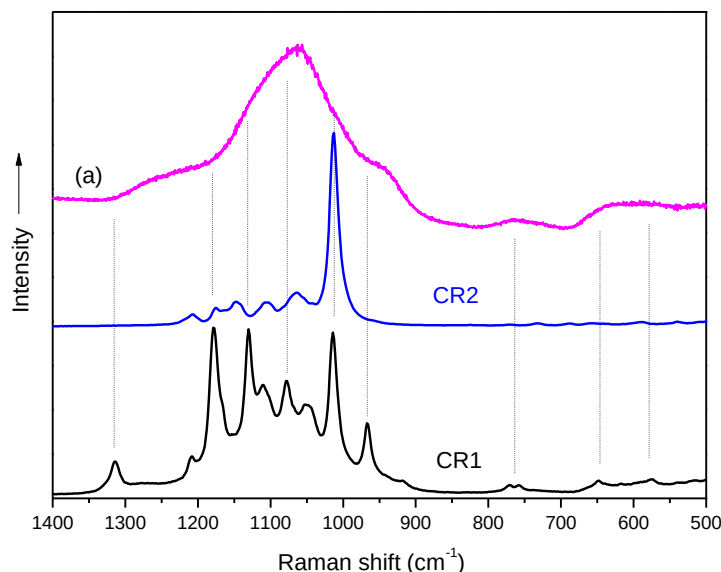
υαλώδες δικτύωμα επιφέρει αλλαγές. Συγκεκριμένα στο θεωρητικό φάσμα της υάλου Fe/P-cluster-41 (Εικόνα 5.23) οι δονήσεις έκτασης των πυροφωσφορικών ομάδων μετατοπίζονται σε ακόμη μεγαλύτερες συχνότητες, όπως επίσης και οι αντίστοιχες συμμετρικές δονήσεις των γεφυρών P-O-P των πυρο- φωσφορικών ομάδων. Παράλληλα, είναι εμφανές και σε αυτή την περίπτωση ότι τα άτομα του σιδήρου δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη συμμετοχή στο δικτύωμα, αλλά συμπεριφέρονται ως αντισταθμιστές φορτίου στα άκρα των πυροφωσφορικών ομάδων. Ακόμη, από το μήκος των δεσμών είναι δυνατόν να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα άτομα Fe έχουν ισχυρή επίδραση στα άτομα που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση, δημιουργώντας ισχυρούς δεσμούς οι οποίοι ενδεχομένως επηρεάζουν τις δονήσεις και έχουν ως τελικό αποτέλεσμα την πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα των υάλων αυτών.

Στη συνέχεια, έγινε μια προσπάθεια ερμηνείας του συνολικού πειραματικού φάσματος Raman της υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$, συνδυάζοντας α) αποτελέσματα θερμικής-ανάλυσης και φάσματα Raman των κρυσταλλικών φωσφορικών ενώσεων του σιδήρου που προκύπτουν σε διάφορες θερμοκρασίες, β) συγκρίνοντας τα πειραματικά φάσματα των υάλων με αυτά των κρυσταλλικών φάσεων του σιδήρου ορθο-στοχειομετρίας και γ) συγκρίνοντας τα πειραματικά φάσματα των υάλων με αυτά των θεωρητικών φασμάτων των διαφόρων clusters που παρουσιάστηκαν και συζητήθηκαν προηγουμένως.

Στην Εικόνα 5.24, δείχνονται τα φάσματα Raman των υαλοκεραμικών που προέκυψαν μετά από θερμική επεξεργασία της υάλου $0.40 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Η πρώτη θερμοκρασία, επιλέχθηκε στους 650°C , λίγο μεγαλύτερη από την θερμοκρασία της 1^{ης} κορυφής κρυστάλλωσης της υάλου (CR₁) - που ανιχνεύτηκε στη αντίστοιχη καμπύλη DTA -και η 2^η, στους $\sim 750^\circ\text{C}$, ομοίως λίγο μετά τη 2^η κορυφή κρυστάλλωσης (CR₂). Όπως παρατηρείται, το φάσμα Raman του υαλοκεραμικού CR₁, είναι παρόμοιο με αυτό της κρυσταλλικής φάσης $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

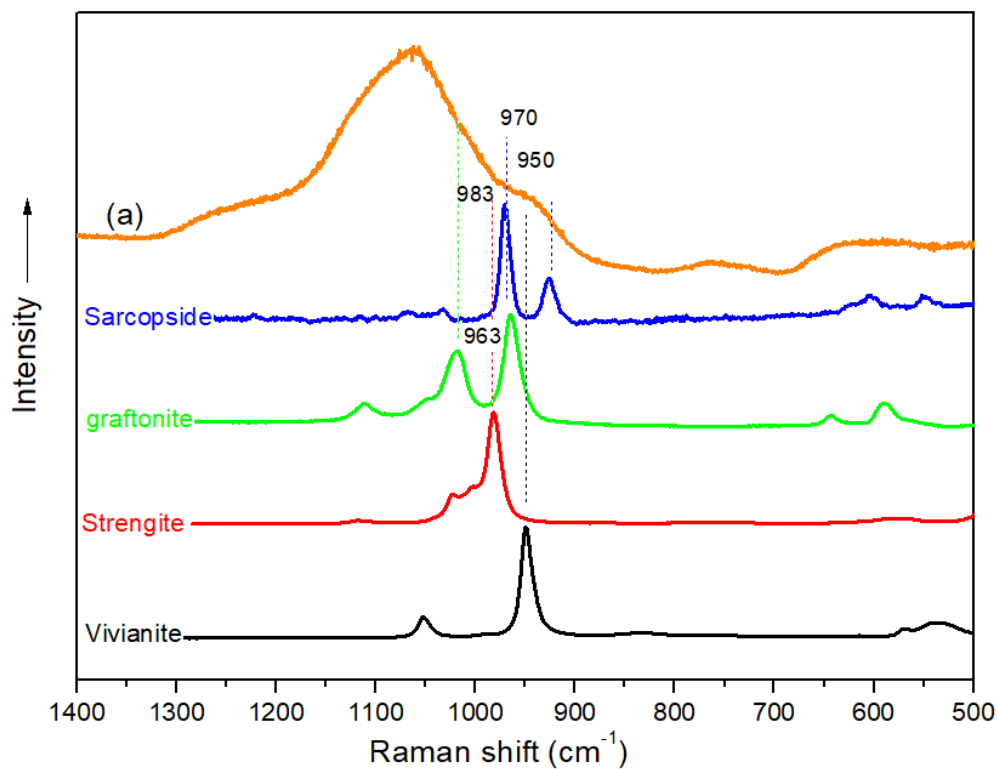
Αντίθετα το υαλοκεραμικό CR₂, παρουσιάζει φάσμα Raman που διαφέρει τόσο από αυτό της κρυσταλλικής φάσης CR₂, όσο και από αυτό της αναμενόμενης φάσης $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, βάσει της σχετικής βιβλιογραφίας (παράγραφος 5.4.1). Το φάσμα του υαλοκεραμικού CR₂, ομοιάζει σε μεγάλο βαθμό με αυτό της κρυσταλλικής φάσης $\text{Fe}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, [154] η οποία κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα με ομάδα χώρου C222₁[274]. Η φάση αυτή διασπάται συνήθως σε $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ και $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Όλες αυτές οι κρυσταλλικές φάσεις έχουν ως βασική φωσφορική μονάδα, την πυρο-φωσφορική, η οποία ενώνεται με οκτάεδρα σιδήρου μέσω των οξυγόνων, σε διάφορους συνδυασμούς τους. Είναι προφανές ότι η κυρίαρχη δομική μονάδα και στη γενεσιουργό ύαλο, είναι η πυρο-φωσφορική, η οποία δημιουργεί και στα διάφορα υαλοκεραμικά τις παραπάνω ανάλογες κρυσταλλικές φάσεις.

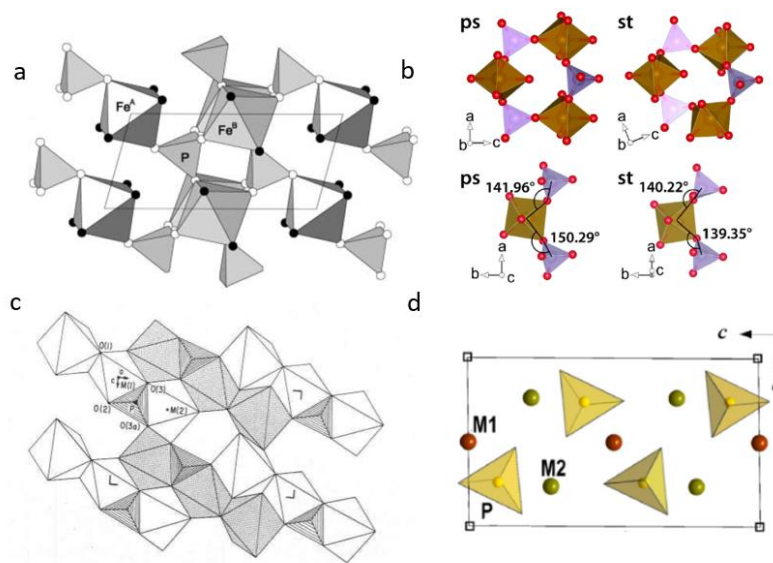


Εικόνα 5.24: Φάσματα Raman : (α) ύαλος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$, υαλοκεραμικά CR₁ και CR₂.

Στην Εικόνα 5.25, δείχνονται τα φάσματα Raman γνωστών ορθο-φωσφορικών κρυσταλλικών ενώσεων (vivianite- $\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2$, strengite- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, graftonite- $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2$, sarcopside- $\text{Fe}^{2+}_3(\text{PO}_4)_2$). Όλες οι κρυσταλλικές φάσεις της Εικόνας 5.26, έχουν χαρακτηριστικές κρυσταλλικές δομές, οι οποίες δείχνονται στην εικόνα 5.27. Χαρακτηριστικό όλων αυτών των δομών είναι η παρουσία απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων τα οποία ενώνονται όπως και στα υαλοκεραμικά CR₁ και CR₂ με οκτάεδρα σιδήρου μέσω των οξυγόνων, σε διάφορους συνδυασμούς τους. Το ότι η δομή τους κυριαρχείται από τις φωσφορικές ορθο-μονάδες, εξηγεί ότι στα φάσματα Raman της Εικόνας 5.25 οι ισχυρότερες ταινίες ανιχνεύονται μεταξύ $950\text{--}983\text{cm}^{-1}$. Οι ταινίες αυτές όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως αποδίδονται στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών P-O-, των φωσφορικών τετραέδρων PO_4^{3-} .



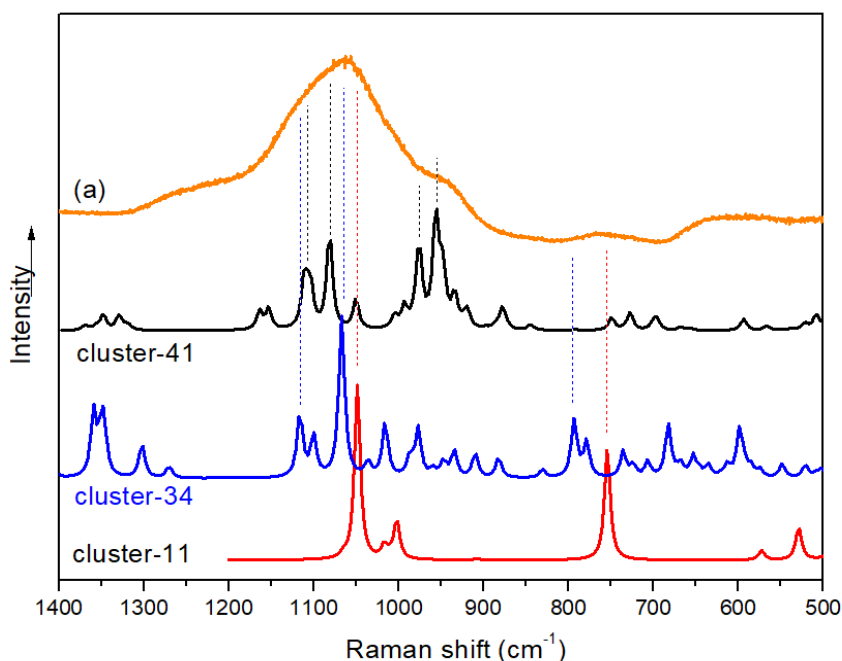
Εικόνα 5.25: Φάσματα Raman : (α) ύαλος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$, κρυσταλλικές ενώσεις: Vivianite, Strengite , Graftonite και Sarcopside.



Εικόνα 5.26: Κρυσταλλικές δομές ορθο-φωσφορικών κρυσταλλικών ενώσεων: α) Vivianite [275], β) phosphosiderite & strengite [276], γ) Sarcopside [277], δ) strengite [278].

Όπως φαίνεται από την σύγκριση του φάσματος της υάλου και αυτών των κρυσταλλικών ενώσεων, μόνο ένα μικρό τμήμα του φάσματος της υάλου μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων. Η πιθανότητα αυτή θα διερευνηθεί μέσω της σύγκρισης του φάσματος της υάλου με τα θεωρητικά φάσματα των διαφόρων σιδηρο-φωσφορικών clusters που ακολουθεί.

Στην Εικόνα 5.27 δείχνονται τα φάσματα Raman που υπολογίστηκαν θεωρητικά για τις δομές Fe/P-cluster: 11, 34 και 41 σε σύγκριση με το φάσμα της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$. Όπως φαίνεται στην εικόνα, αθροιστικά τα θεωρητικά φάσματα, φαίνεται να αναπαράγουν το μεγαλύτερο μέρος του φάσματος. Η μόνη περιοχή συχνοτήτων που δεν αναπαράγεται είναι εκείνη μεταξύ $1150\text{-}1350\text{cm}^{-1}$, γεγονός που είναι κατανοητό καθώς δεν χρησιμοποιήθηκε cluster με μικρότερη στοιχειομετρία από της μετα-φωσφορικής (1:1). Στην περιοχή αυτή εμφανίζονται αποκλειστικά οι δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων $\text{P}\text{O}_3\text{O}$, της υάλου P_2O_5 , που δεν χρησιμοποιήθηκαν σε κανένα από τις δομές Fe/P-cluster 11, 34 και 41. Σημαντικό αποτέλεσμα είναι η σχεδόν πλήρης κάλυψη της περιοχής συχνοτήτων $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$, γεγονός που



Εικόνα 5.27: Φάσματα Raman για τις δομές Fe/P-cluster, 11, 34 και 41 σε σύγκριση με το φάσμα της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$

ερμηνεύεται ότι οι πυρο-φωσφορικές δομές είναι πιθανότατα αυτές που κυρίως ευθύνονται για την εμφάνιση σκέδασης στην συγκεκριμένη περιοχή αντί οι ορθο-φωσφορικές μονάδες. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται και από το γεγονός ότι σε συστάσεις με $x > 0.40$, δηλ. με περισσότερο λόγο O/P, τα φάσματα παρουσιάζουν περίπου σταθερή ένταση στην περιοχή αυτή. Η συμπεριφορά αυτή δεν εξηγείται αν η δομή πράγματι παρουσιάζει σταδιακά μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης μέσω της δημιουργίας ορθο-φωσφορικών τετραέδρων που σκεδάζουν αποκλειστικά σε αυτή την περιοχή. Αντίθετα, η δημιουργία διαφορετικών πυρο-φωσφορικών δομών με τη μεταβολή της σύστασης, όπως δηλ. παρουσιάζονται στα πυρο-φωσφορικά cluster, μπορεί να αναπαράγει το φάσμα Raman αυξομειώνοντας την ένταση σε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων από τους 900 έως τους 1170 cm⁻¹. Η αύξηση του θετικού φορτίου που προκαλεί η αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων σιδήρου, είναι πιθανό να αντισταθμίζεται μέσω της δημιουργίας αυξανόμενου αριθμού γεφυρών Fe-O-Fe.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο - ΡΥΘΜΟΣ ΨΥΞΗΣ
ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΥΑΛΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 0.40Fe₂O₃ – 0.60P₂O₅**

6.1. Εισαγωγή

Η υποθετική θερμοκρασία (fictive temperature) υπήρξε ένας αινιγματικός όρος τα τελευταία χρόνια μεταξύ της επιστήμης των υάλων. Από τον αρχικό ορισμό του Tool και του Eichlin το 1932 [279] και του Tool το 1964 [280], έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για ακριβή διευκρίνιση του όρου. Οι Agarwal et al [281] την ορίζουν ως τη θερμοκρασία στην οποία η ύαλος θα βρισκόταν σε μετασταθή ισορροπία εάν γινόταν να θερμανθεί ακαριαία. Παρόλο που ο τρόπος αυτός φαίνεται να προσδιορίζει την T_f με ακρίβεια, η πραγματικότητα διαφέρει. Αυτό συμβαίνει καθώς η T_f εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης του υπερψυγμένου υγρού. Έχει αποδειχθεί ότι, όσο πιο αργά γίνεται η ψύξη, τόσο πιο μεγάλη είναι η περιοχή υπέρψυξης, επομένως τόσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g ή η T_f .

Η θερμοκρασία μετατροπής υάλου, γνωστή και ως «υποθετική θερμοκρασία» μπορεί να έχει διαφορετικές τιμές μέσα στην περιοχή μετασχηματισμού, που καθορίζονται από τη διαδικασία χαλάρωσης στο ψυχόμενο υγρό.[81] Σύμφωνα με τους Mauro et al [282] η υποθετική θερμοκρασία είναι δυνατόν να σχετίζεται με τη δομή, σε ένα μικροσκοπικό επίπεδο, ή με τις ιδιότητες του γυαλιού ή έναν κινητικό όρο ως αποτέλεσμα διαδικασιών χαλάρωσης σε ένα μακροσκοπικό επίπεδο. Σε κάθε περίπτωση, ένα σημαντικό γεγονός είναι ότι η περιοχή μετάβασης T_f στην οποία η ύαλος λιώνει σε ισορροπία σχετίζεται και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμική ιστορία από τη μία πλευρά και από τον ρυθμό ψύξης των τήξεων από την άλλη. Αυτή η πτυχή έχει ήδη διατυπωθεί από το 1936, από τους Littleton et al [283]. Επομένως, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενός συγκεκριμένου υλικού εξαρτάται από τη θερμική προΐστορία του. Η πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να διαφέρει μεταξύ 10% και 20% για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Οι Wu et al [284] σε σύστημα αλουμινοβοριοπυριτικών υάλων που μελέτησαν κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διαφορά της παρατηρούμενης υποθετικής θερμοκρασίας οφείλεται στους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Οι Torimoto et al [285] επεσήμαναν ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού ψύξης, της δομής της υάλου και των ιδιοτήτων εκπομπής. Εν τω μεταξύ, οι Karakassides et al [286] ανέφεραν ότι οι φυσικές ιδιότητες έχουν ισχυρή εξάρτηση από την T_f και τον ρυθμό ψύξης, τονίζοντας επίσης ότι ο ρυθμός ψύξης κοντά στην T_g έχει επίδραση στην υαλώδη δομή, ευνοώντας το σχηματισμό μονάδων Q^3 για πυριτικές υάλους

καλίου. Οι Yue et al [287] στην έρευνά τους για τις πυριτικές υάλους συσχέτισαν την υποθετική θερμοκρασία γραμμικά με το ρυθμό ψύξης και το ρυθμό χαλάρωσης του Maxwell, ενώ επέκτειναν την εξίσωση του Avramon για να συνδέσουν την εξάρτηση του ρυθμού ψύξης με την υποθετική θερμοκρασία. Δήλωσαν επίσης ότι η T_g εξαρτάται από τη χημική σύνθεση της υάλου, ενώ η T_f δίνει σημαντικές ενδείξεις σχετικά με τη θερμική ιστορία.

Ο ρυθμός ψύξης υπήρξε ανέκαθεν ένα σημαντικό θέμα για την επιστήμη των υάλων. Πολλοί ερευνητές ισχυρίζονται ότι αναμφίβολα επηρεάζει πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες του γυαλιού. Η πυκνότητα - μελετημένη πειραματικά [281], [285], [288]–[293], και θεωρητικά [294]–[300], η μηχανική αντοχή [285], [292], [293], ο συντελεστής θερμικής διαστολής [281], [288]–[290], [301]–[303], η ενθαλπία [284], [289], [301], [304], ο συντελεστής ελαστικότητας [290] και ο δείκτης διάθλασης [281], [289], [292] είναι μόνο μερικές από αυτές. Σε αυτόν τον προσανατολισμό έχουν μελετηθεί πολλά υαλώδη συστήματα προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τον ρυθμό ψύξης και το κατά πόσο εκείνος επηρεάζει τις ιδιότητες των υάλων. Οι πυριτικές υάλοι [286], [287], [289], [300], [301], [304]–[306] αποτελούν το πιο ευρέως μελετημένο σύστημα προς αυτή την κατεύθυνση, ενώ οι βορικές [307]–[310] και βοριοπυριτικές υάλοι [284], [291], [293] έχουν επίσης εξεταστεί. Ακόμα και συστήματα που αποτελούνται από υάλους γερμανίου [311] έχουν εξεταστεί με μεγάλο ενδιαφέρον.

Όσον αφορά τις φωσφορικές υάλους, οι Martinov et al [312] ισχυρίζονται ότι αποτελούν μια ενδιαφέρουσα πτυχή, ωστόσο είναι πολύ πιο δύσκολο αυτό το σύστημα να εξεταστεί, λόγω της τάσης τους για κρυστάλλωση σε σύγκριση με τις βοριοπυριτικές υάλους. Ως εκ τούτου και άλλοι ερευνητές έχουν εξετάσει αυτά τα συστήματα [285], [312]–[314], [315]. Οι Torimoto et al [285] στο μελετημένο σύστημα φωσφορικών υάλων ψευδαργύρου με εισαγωγή κασσιτέρου (Sn) έχουν στραφεί κυρίως σε ιδιότητες εκπομπών και την πυκνότητα. Οι Martinov et al [312] και Hsu et al [313] εξέτασαν την επίδραση του ρυθμού ψύξης που σχετίζεται με το ρυθμό διάλυσης, ενώ οι Arbuzov et al [314] και Mark de Guire et al [316] διερεύνησαν μια πιθανή αλλαγή στο κλάσμα μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} στο σύστημα που μελέτησαν. Επίσης, οι Jackson et al [311] μελέτησαν την ικανότητα υαλώδους σχηματισμού στο σύστημα φωσφορικών υάλων σιδήρου με την προσθήκη

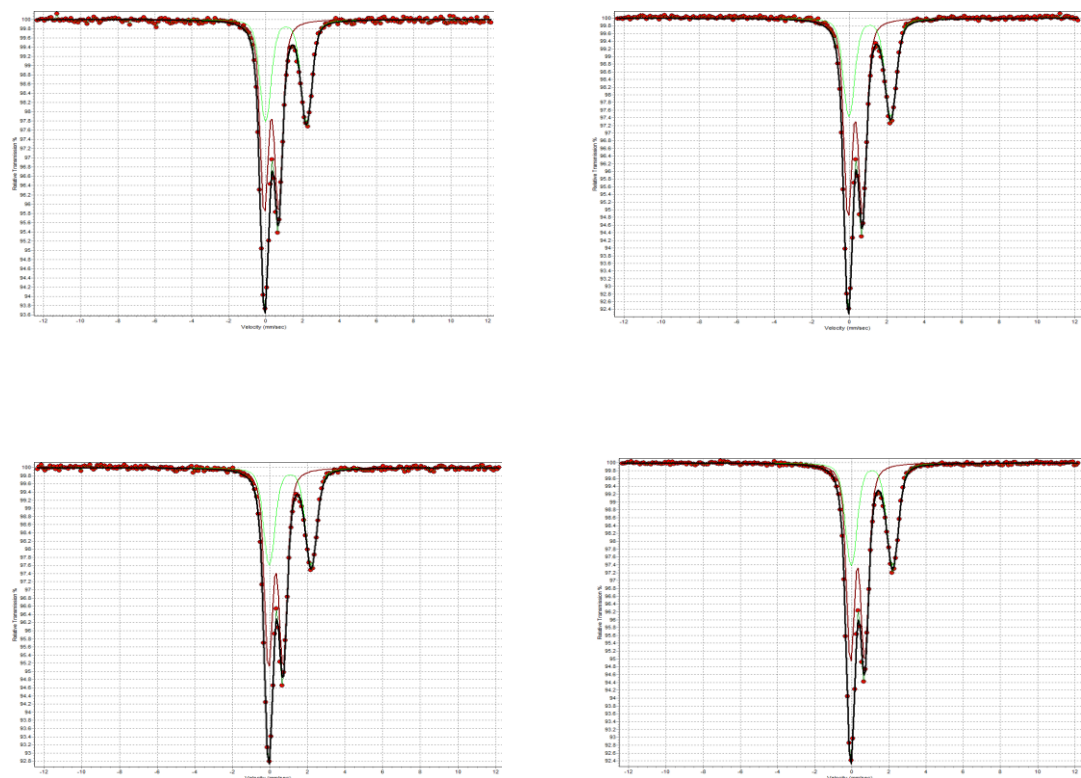
καισίου θεωρώντας πώς η εκτίμηση του κρίσιμου ρυθμού ψύξης την ενισχύει, ενώ οι Zhang et al [161] κινήθηκαν επίσης προς αυτή την κατεύθυνση εξετάζοντας φωσφορικές υάλους με μεγάλο ποσοστό σιδήρου.

Η περίπλοκη δομή των φωσφορικών υάλων σιδήρου λόγω της σύνθετης δομής τους απασχολεί εδώ και αρκετό καιρό την επιστημονική κοινότητα. Έτσι, φαίνεται απαραίτητη η εξέταση των παραγόντων που επηρεάζουν αυτό το δυαδικό σύστημα. Οι φωσφορικές υάλτοι σιδήρου έχουν αναπτυχθεί για μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογικών εφαρμογών. Επιπλέον, αυτό το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα έχει πρόσφατα αποκτήσει επιπλέον προσοχή εξαιτίας του εγκλεισμού πολλών τύπων αποβλήτων για μακροχρόνια χρήση στο εσωτερικό τους [19], [25]–[27], [29], [30], [32], [34], [161], [317]. Αυτός ο επιστημονικός προσανατολισμός προέρχεται από το γεγονός ότι αυτό το δυαδικό σύστημα διαθέτει εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα, ειδικά η σύσταση $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60\text{P}_2\text{O}_5$, το οποίο όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια εμφανίζει την πιο σημαντική χημική αντοχή[2], [33], [154], [204].

Σε αυτό το πλαίσιο, το κεφάλαιο αυτό προσανατολίζεται σε μια εις βάθος κατανόηση των δομικών λεπτομερειών των φωσφορικών υάλων σιδήρου αναπτύσσοντας και δοκιμάζοντας μια σειρά υποθέσεων που δείχνουν πώς ο ρυθμός ψύξης επηρεάζει ορισμένες από τις ιδιότητες της παραγόμενης υάλου. Εξετάζοντας εμπειρικά διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης του τήγματος, ο στόχος είναι να παραχθεί μια πληρέστερη κατανόηση του πώς η ατομική διάταξη είναι κατά κάποιο τρόπο αποτέλεσμα της θερμικής ιστορίας, ιδιαίτερα στο εύρος μετασχηματισμού. Για το λόγο αυτό στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπίες Mössbauer, Raman και υπερύθρου, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση αυτής της υπόθεσης σε συνδυασμό με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες που διερευνήθηκαν, όπως η πυκνότητα, η χημική αντοχή και η θερμική ανάλυση. Οι δομικές λεπτομέρειες σε ατομικό επίπεδο μελετήθηκαν επίσης θεωρητικά μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.

6.2 Φασματοσκοπία Mossbauer και προσδιορισμός λόγου O/P

Προκειμένου να καταστούν σαφείς οι διαφορές μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών υάλων και για να αποκτηθεί μια περισσότερο ολοκληρωμένη άποψη για τη δομή τους θα πρέπει να καθοριστεί το σθένος των ιόντων σιδήρου αφενός, όπως επίσης και η αναλογία δισθενούς/ τρισθενούς σιδήρου αφετέρου, η οποία και επηρεάζει σημαντικά τον βαθμό τροποποίησης των υάλων. Για τον υπολογισμό της % σύστασης των υάλων σε Fe(II) και Fe(III) και του λόγου O/P που σχετίζεται άμεσα με το βαθμό τροποποίησης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ^{57}Fe Mössbauer σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με τους τέσσερις τρόπους παρασκευής. Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζονται τα φάσματα Mössbauer για το δυαδικό σύστημα $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ όλων των παρασκευασθέντων υάλων στοιχειομετρίας $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $0.6\text{P}_2\text{O}_5$ οι οποίοι στο εξής θα ονομάζονται με βάση τον τρόπο που ψύχθηκαν, δηλαδή Roller, Splat, Water και Air και στα οποία ο σίδηρος εμφανίζεται με δύο διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης (Fe^{2+} και Fe^{3+}). Οι ταχύτητες ψύξης υπολογίζονται με βάση το χρόνο που απαιτείται για να ψυχθεί το τήγμα από τους 1300°C στους 25°C . Ο χρόνος ψύξης είναι γνωστό ότι εξαρτάται και από τη μάζα του υπό ψύξη τήγματος, καθώς η ίδια μέθοδος ψύξης σε διαφορετικές μάζες τήγματος μπορεί να δώσει διαφορετικά αποτελέσματα. Γενικά θεωρήθηκε ότι απαιτούνται περί τα 20-25 min για να ψυχθεί στον αέρα (ρυθμός ψύξης $\sim 1^\circ\text{C}/\text{sec}$), 4-5 min για να ψυχθεί στο νερό (ρυθμός ψύξης $\sim 5^\circ\text{C}/\text{sec}$), 1 sec για να ψυχθεί ανάμεσα σε δύο μεταλλικές πλάκες (ρυθμός ψύξης $\sim 1000^\circ\text{C}/\text{sec}$) και 0.1 sec για να ψυχθεί ανάμεσα σε δύο περιστρεφόμενους κυλίνδρους (ρυθμός ψύξης $\sim 10000^\circ\text{C}/\text{sec}$). Η προσομοίωση του πειραματικού φάσματος γίνεται με δύο συνιστώσες με χαρακτηριστικές τιμές ισομερούς μετατόπισης (δ ή I.S.) 1,17 και 0,32 mm/s, τετραπολικής αλληλεπίδρασης (Q.S ή Δ) 2,22 και 0,84 mm/s που αποδίδονται σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο αντίστοιχα.



Εικόνα 6.1: Φάσματα Mössbauer των υάλων με σύσταση $40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $60\text{P}_2\text{O}_5$ με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.: Πάνω αριστερά: Roller, πάνω δεξιά: Splat, κάτω αριστερά: Water και κάτω δεξιά: Air

Η ανάλυση των φασμάτων Mössbauer πραγματοποιήθηκε προσαρμόζοντας ένα σύνολο θεωρητικών γραμμών, καθεμία από τις οποίες αποτελείται από μια συνάρτηση Lorentz. Επιπροσθέτως, κάθε φάσμα αναλύθηκε με δύο θεωρητικές τετραπολικές συνιστώσες διαχωρισμού για τον σίδηρο Fe (III) και μία για τα ιόντα σιδήρου Fe (II). Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν μόνο παραμαγνητικό δισθενή και τρισθενή σίδηρο, χωρίς την παρουσία άλλων συνεισφορών. Οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στα περίπου 0 και 2,1 mm/s αντιστοιχεί στο δισθενή σίδηρο Fe(II) και οι άλλες δύο κορυφές στα 0 mm/s και 0,6 mm/s αντιστοιχούν στον τρισθενή σίδηρο Fe(III). Οι παράμετροι Mössbauer των συνιστωσών που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για όλα τα φάσματα των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. και περιλαμβάνουν την ισομερή ή χημική μετατόπιση (δ), την τετραπολική διάσπαση (Δ) και το σχετικό εμβαδόν απορρόφησης (A).

Πίνακας 6.1: Παράμετροι Mössbauer των υάλων με στοιχειομετρία $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$

Sample	IS (δ) (mm/s)	QS(Δ) (mm/s)	Area (%)	Valence
Roller	0,309	0,776	58,4	Fe(III)
	1,096	2,212	41,6	Fe(II)
Splat	0,318	0,772	60,0	Fe(III)
	1,097	2,228	40,0	Fe(II)
Water	0,322	0,776	60,6	Fe(III)
	1,075	2,228	39,4	Fe(II)
Air	0,312	0,767	58,1	Fe(III)
	1,075	2,212	41,9	Fe(II)

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τον Πίνακα 6.1 πιστοποιούν ότι τόσο η ισομερής μετατόπιση όσο και η τετραπολική διάσπαση δεν εμφανίζουν σημαντικές αλλαγές στα τέσσερα δείγματα με διαφορετικό ρυθμό ψύξης. Αυτό δείχνει ότι το περιβάλλον σιδήρου γύρω από μια συγκεκριμένη τοποθεσία είναι στην πραγματικότητα ανεξάρτητο από το περιεχόμενο σιδήρου Fe (II) αφενός και φαίνεται να είναι επίσης ανεξάρτητο από τον τρόπο με τον οποίο τα τήγματα ψύχθηκαν αφετέρου.

Καθίσταται σαφές ότι η ύπαρξη ιόντων σιδήρου με δύο διαφορετικά σθένη γεννά την ανάγκη επαναπροσδιορισμού της σύστασης των υάλων, λαμβάνοντας υπόψη ότι όσο ο τρισθενής σίδηρος παραμένοντας στο φούρνο ανάγεται σχηματίζοντας δισθενή σίδηρο (σχέση 5.1). Στον πίνακα που ακολουθεί, εκτός από τη σχετική συγκέντρωση των ιόντων, εμφανίζεται και ο λόγος O/P, ο οποίος

υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τη σύσταση των υάλων και τα ποσοστά των Fe(II) και Fe(III).

Πίνακας 6.2: Ποσοστά % Fe(II) και %Fe(III) που προσδιορίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer και λόγος O/P των υάλων με στοιχειομετρία $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$

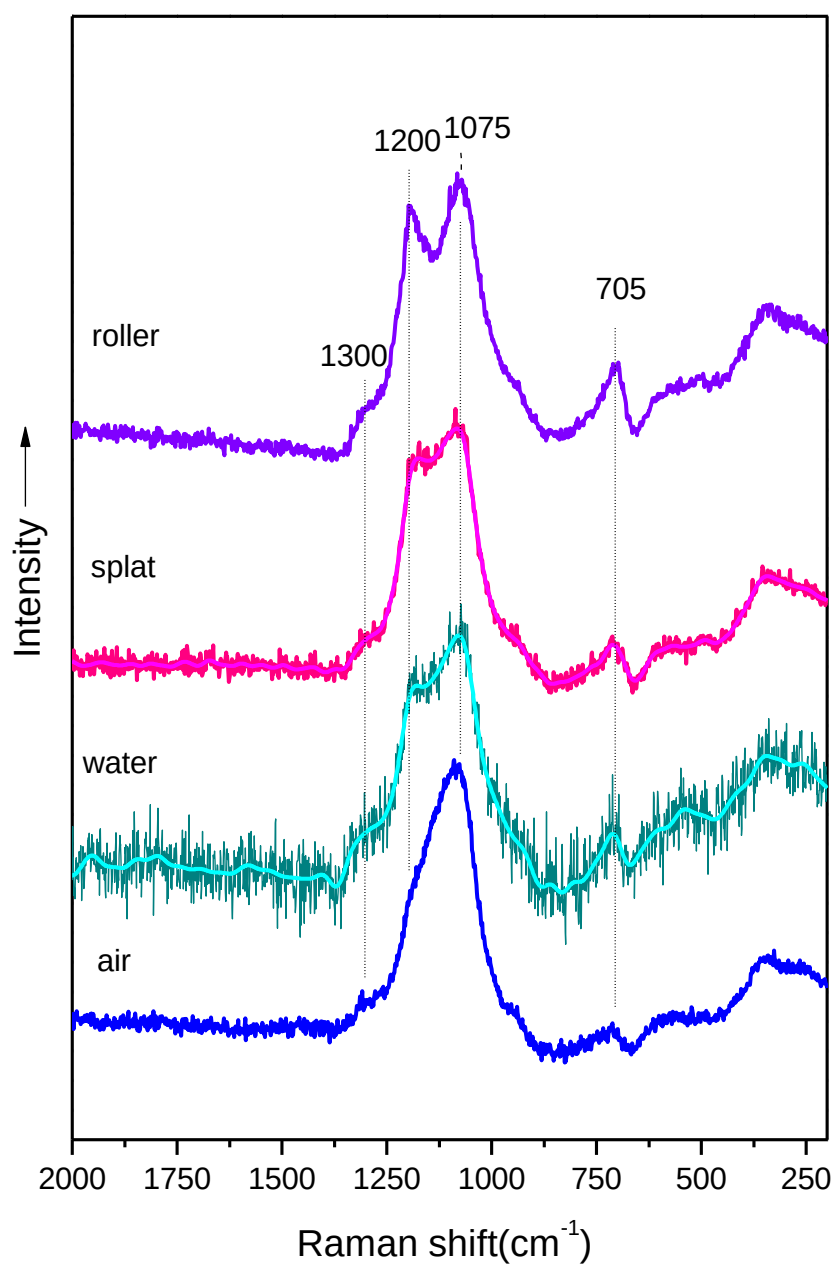
Σύσταση	Μέθοδος Παρασκευής	⁵⁷ Fe Mossbauer		O/P
		%Fe(II)	%Fe(III)	
0.40Fe₂O₃- 0.60P₂O₅	Roller	41,6	58,4	3,223
	Splat	40,0	60,0	3,233
	Water	39,4	60,6	3,237
	Air	41,9	58,1	3,221

Είναι γνωστό πως η αναλογία δισθενούς/τριθενούς σιδήρου εξαρτάται από την ατμόσφαιρα του κλιβάνου, στον οποίο πραγματοποιείται η τήξη της υάλου. Επίσης σύμφωνα με τους Ray et al. [33] ο δισθενής σίδηρος ευνοείται σημαντικά σε σχέση με τον τριθενή όταν αυξάνεται η θερμοκρασία τήξης ενώ για σταθερή θερμοκρασία και αυξανόμενο χρόνο τήξης υπάρχει μια πολύ μικρή αύξηση του ποσοστού του δισθενούς σιδήρου.

Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ⁵⁷Fe Mossbauer για τις υάλους οι οποίες παρασκευάστηκαν με διαφορετικό τρόπο ψύξης, αλλά από το ίδιο χωνευτήρι, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση όσον αφορά στα ποσοστά του δισθενούς και τριθενούς σιδήρου. Η παρατήρηση αυτή φαίνεται να έχει λογική, καθώς αφενός πρόκειται για το ίδιο δείγμα, το οποίο παρέμεινε στο φούρνο τον ίδιο ακριβώς χρόνο, αλλά ψύχθηκε με διαφορετική ταχύτητα και αφετέρου έρχεται σε πλήρη συσχέτιση με την άποψη, ότι δηλαδή η αναγωγή του δισθενούς σιδήρου πραγματοποιείται σε συνθήκες θέρμανσης.

6.3. Φασματοσκοπία Raman

Στην εικόνα 6.2 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των υάλων με σύσταση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$, τα οποία ψύχθηκαν με τέσσερις διαφορετικές ταχύτητες ψύξης:



Εικόνα 6.2: Φάσματα Raman των φωσφορικών υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3-0.60\text{P}_2\text{O}_5$, οι οποίες παρασκευάστηκαν με τέσσερις διαφορετικές ταχύτητες ψύξης.(Roller, Splat, Νερό και Αέρας)

Από την εικόνα 6.2 είναι εμφανές ότι τα φάσματα Raman του συστήματος παρουσιάζουν αρκετές διαφοροποιήσεις, παρόλο που στην ουσία πρόκειται για το ίδιο δείγμα. Αναλυτικά: σε όλα τα φάσματα παρατηρείται μία μικρή ταινία στους 1304 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού φωσφόρου οξυγόνου, (P=O), των φωσφορικών μονάδων Q^3 [162]. Η ισχυρής έντασης ταινία στους 1200 cm^{-1} που εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα εκτός (σε εκείνο της υάλου Air ως ώμος), αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης των αγεφύρωτων οξυγόνων των φωσφορικών ομάδων Q^2 ($\nu_s(\text{PO}_2^-)$) [4], [153]–[155]. Σε δονήσεις ίδιων μονάδων μπορεί να αποδοθεί και η ταινία που παρατηρείται στους 724 cm^{-1} και συγκεκριμένα στις δονήσεις των γεφυρών P-O-P που συνδέουν τα τετράεδρα Q^2 [4], [155], [157], [159]. Επίσης, η ταινία στους 1074 cm^{-1} αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$ των φωσφορικών μονάδων PO_4^{3-} (Q^1) που έχουν όλα τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα, με πιθανή μικρή συνεισφορά και των συμμετρικών δονήσεων έκτασης των φωσφορικών μονάδων Q^0 [$\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$] και Q^1 [$\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$]. Ακόμη, ο ασθενούς έντασης ώμος στους 941 cm^{-1} αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O⁻ των απομονωμένων φωσφορικών δομικών μονάδων Q^0 ($\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$). Στις χαμηλές συχνότητες, οι ταινίες που παρουσιάζονται στους 574 cm^{-1} και 342 cm^{-1} συνδέονται με τις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P οι οποίες συνδέουν τα τετράεδρα Q^1 [318]. Οι πιο σημαντικές πληροφορίες των φασμάτων που πρέπει να επισημανθούν είναι ότι ο ώμος στα 1200 cm^{-1} της υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$ (Air) αυξάνει σε ένταση σταδιακά (Water, Splat, Roller) σε συνάρτηση της ταχύτητας ψύξης. Αυτό οδηγεί σε ένα πρώτο συμπέρασμα ότι οι δομικές μονάδες Q^2 που εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση στην ύαλο που ψύχθηκε με υπερταχεία ψύξη (Roller Quenching) εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση στην πιο αργά ψυχομένη ύαλο (Air Quenching), στην οποία κυριαρχούν οι μονάδες Q^1 . Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ο ρυθμός ψύξης του τήγματος παίζει σημαντικό ρόλο στην τροποποίηση του φωσφορικού δικτυώματος.

Οι εντάσεις των ταινιών των φασμάτων Raman των υάλων φαίνεται να παρέχουν μια σαφή εικόνα των μεταβολών με την ταχύτητα ψύξης μεταξύ μετα- και πυροφωσφορικής δομής (Q^2 και Q^1 αντίστοιχα). Δηλαδή, οι διαφορές που παρατηρούνται είναι ενδεικτικές ότι στην ύαλο που ψύχθηκε στον αέρα (Air), οι πυροφωσφορικές μονάδες Q^1 κυριαρχούν και στον αντίποδα σε εκείνη η οποία

ψύχθηκε υπερταχέως (Roller) οι μεταφωσφορικές αλυσίδες Q^2 . Η σχετική ένταση της ταινίας στους 1200 cm^{-1} , η οποία έχει αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης P-O⁻ των φωσφορικών μονάδων Q^2 μειώνεται σταδιακά σε ένταση με τη μείωση του ρυθμού ψύξης, καταλήγοντας στο φάσμα της υάλου του αέρα να εμφανίζεται ως ώμος. Αντιστοίχως, η σχετική ένταση της ταινίας στους 710 cm^{-1} , η οποία αποδόθηκε στις δονήσεις των P-O-P γεφυρών ίδιων των ομάδων Q^2 , φαίνεται να μειώνεται σε ένταση. Το παραπάνω συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με την παράλληλη αύξηση της έντασης της ταινίας στους 1079 cm^{-1} που αποδόθηκε στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης του δεσμού P-O⁻ των φωσφορικών μονάδων Q^1 . Η αύξηση του αριθμού τέτοιων μονάδων αναμένεται να μειώσει τις γέφυρες P-O-P μέσω της διάρρηξης των φωσφορικών αλυσίδων Q^2 .

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [201],[273] είναι γνωστό ότι η συχνότητα και το εύρος της ταινίας στους 1200 cm^{-1} εξαρτώνται από δύο παράγοντες:

- α) Από το μήκος της μετα-φωσφορικής αλυσίδας, το οποίο εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος.
- β) Από την ισχύ του δεσμού που δημιουργείται μεταξύ του μεταλλικού κατιόντος (υαλοτροποποιητή) και των οξυγόνων του φωσφορικού τετραέδρου (metal-oxygen force constant: F_{M-O}) και τον μέσο όρο της γωνίας PO_2 (φ).

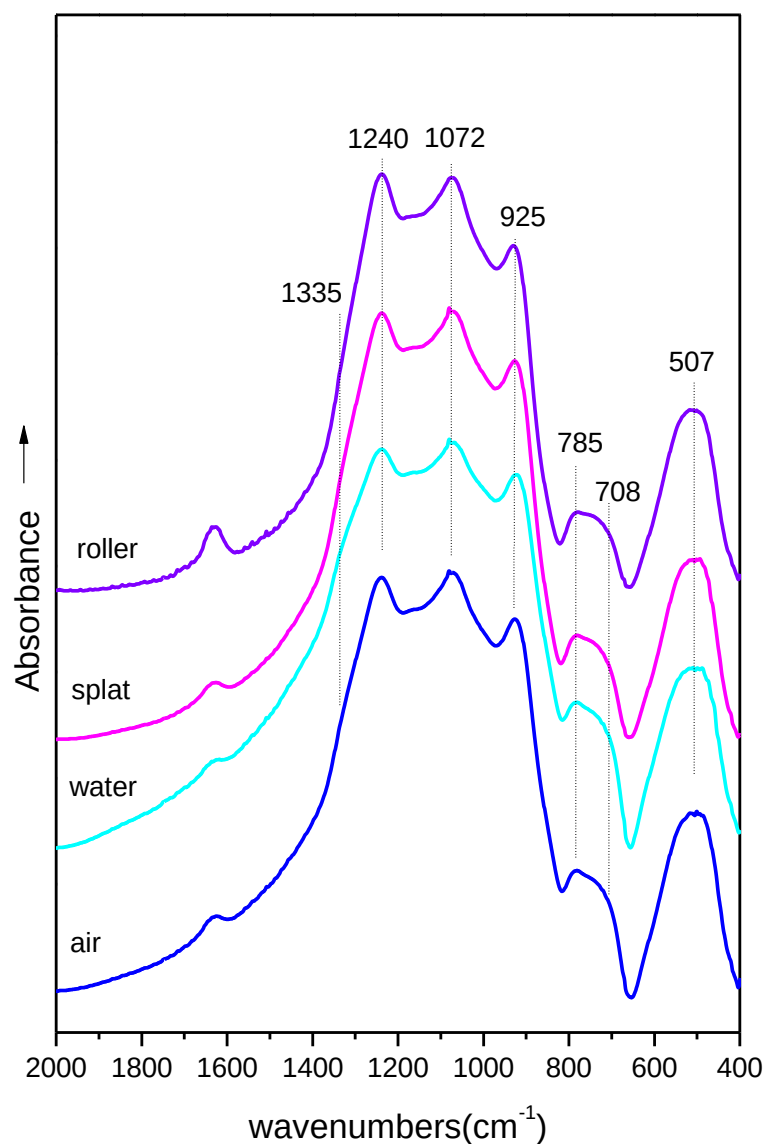
Στην εικόνα 6.2 παρατηρείται ότι η αύξηση της ταχύτητας ψύξης ευνοεί τη δημιουργία μεγάλων μεταφωσφορικών αλυσίδων (Q^2), ενώ η συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος παραμένει η ίδια. Επίσης δεν υφίσταται ουσιώδης διαφορά στη συγκέντρωση των κατιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} . Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [301] ότι η φωσφορική ύαλος είναι σε θέση να κατέχει πολύ πιο σταθερή διαμόρφωση καθώς ο ρυθμός ψύξης μειώνεται, αφού έχει περισσότερο χρόνο να διαμορφώσει το τοπίο της ενθαλπίας και της ατομικής διαμόρφωσης. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής και πάντα λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ιόντα σιδήρου έχουν ισχυρή επίδραση αποπολυμερισμού στις φωσφορικές αλυσίδες [310], είναι πιθανό ότι ο πρόσθετος αυτός χρόνος ψύξης της υάλου στον αέρα (σε σχέση με τις υπόλοιπες υάλους), να ευνοεί την διάρρηξη των δεσμών P-O-P, δημιουργώντας πολύ πιο ισχυρούς δεσμούς Fe-O-P, οι οποίοι διασυνδέουν και μειώνουν σε μήκος τις φωσφορικές αλυσίδες. Επίσης, φαίνεται ότι ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων

μειώνεται και οι αλυσίδες P-BO-P που συνιστούν τη μετα-φωσφορική δομή αποπολυμερίζονται, σχηματίζοντας δομή πολύ πιο κοντά στην πυροφωσφορική με δεσμούς P-O-Fe.

Επιπλέον, σύμφωνα με παλαιότερες μελέτες (μοντέλο Rouse) [273], [315] η συχνότητα της κορυφής $\nu_s(\text{PO}_2^{-1})$ θα αυξηθεί σε περίπτωση που η σταθερά $F_{\text{M-O}}$ αυξηθεί και η γωνία φ μειωθεί επίσης. Αντίστοιχα, σε περίπτωση που αυξηθεί η γωνία, είναι πολύ πιθανό να μειωθεί και η ένταση της κορυφής. Σύμφωνα με τους Li et al [301], οι χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης έχουν ως αποτέλεσμα ευρύτερη γωνιακή διάταξη [32].

6.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Η εικόνα 6.3 παρουσιάζει τα αντίστοιχα φάσματα υπερύθρου των υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$ που παρασκευάστηκαν με διαφορετικό τρόπο ψύξης.



Εικόνα 6.3: Φάσματα υπέρυθρου των υάλων 0.40Fe₂O₃- 0.60P₂O₅ που παρασκευάστηκε με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης (Roller, Splat, Water, Air).

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.3, τα τέσσερα φάσματα FT-IR της υάλου 0.40Fe₂O₃- 0.60P₂O₅ είναι αρκετά παρόμοια. Οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνται αποδίδονται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε: ο ώμος στους 1339 cm⁻¹ στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης και πιο συγκεκριμένα του διπλού δεσμού

φωσφόρου οξυγόνου $\nu_{as}(P=O)$, που υπάρχει στις φωσφορικές δομικές μονάδες Q^3 [146], [164], [172], η ταινία στους 1241 cm^{-1} στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης $[\nu_{as}(PO_2^{-1})]$ των φωσφορικών μονάδων Q^2 , η ταινία στους 1072 cm^{-1} στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των τερματικών $(PO_3)^{2-}$ και η ασυμμετρία που παρουσιάζει στις χαμηλές συχνότητες σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης του δεσμού $P-O^-$ των μονάδων $(PO_4)^{3-}$ [150], [170], [177], [182]–[187]. Ακόμη, η ταινία $P-O^-$ που εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα στους 925 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών $P-O-P$ δεσμών $[\nu_{as}(P-O-P)]$ των φωσφορικών ομάδων Q^1 , ενώ η ταινία στους 705 cm^{-1} αποδίδεται στις αντίστοιχες συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ίδιων δεσμών $[\nu_s(P-O-P)]$. Τέλος, η χαμηλής συχνότητας ταινία στους 490 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του φωσφορικού πλέγματος.

Παρατηρώντας προσεκτικά τα φάσματα υπερύθρου των τεσσάρων δειγμάτων της υάλου $0.40\text{ Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60\text{ P}_2\text{O}_5$ διαπιστώνονται μικρές διαφοροποιήσεις όπως μια αυξημένη απορρόφηση στους 1335 cm^{-1} (ώμος) στις υάλους air και water, αυξημένη έκταση απορρόφησης στην περιοχή 700 - 800 cm^{-1} στις ίδιες υάλους, μικρή μετατόπιση σε χαμηλότερες συχνότητες απορρόφησης της ταινίας τους 925 cm^{-1} . Τα τέσσερα φάσματα κανονικοποιήθηκαν ως προς την ένταση της ταινίας στους 507 cm^{-1} (δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού δικτυώματος) που γενικά είναι λιγότερο ευαίσθητη σε μικρές μεταβολές σύστασης και τροποποίησης.

Πάντως οι μεταβολές αυτές δεν είναι δυνατόν να θεωρηθούν αξιόπιστες, καθώς κατά την καταγραφή των φασμάτων στο υπέρυθρο με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε (KBr pellets) παράγοντες όπως η υγρασία, η διασπορά της σκόνης και η πιθανή σκέδαση ή ανάγκη αφαίρεσης background κτλ επηρεάζουν τα φάσματα σε μεγαλύτερο βαθμό από τις αναζητούμενες μεταβολές. Επιπλέον, τα φάσματα Raman λόγω της φύσης των φαινομένων δίνουν πληροφορίες αποκλειστικά από την επιφάνεια των διαγραμμάτων όπου οι ταχύτητες ψύξης είναι αντιπροσωπευτικές των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ για την καταγραφή των φασμάτων υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε υλικό τόσο από την επιφάνεια όσο και από το κρυσταλλικό σώμα (bulk), γεγονός που εισάγει μια ακόμη παράγωγη ασάφεια. Η εξάρτηση της δομής βορικών υάλων από το βάθος και από την επιφάνεια του δείγματος έχει μελετηθεί από τους Machouski et al [319]. Όπως έχει δειχθεί οι εκτάσεις όπως και οι συχνότητες των ταινιών απορρόφησης της υάλου $0.30\text{ Na}_2\text{O}$ - $0.70\text{ B}_2\text{O}_3$ διαφέρουν σε

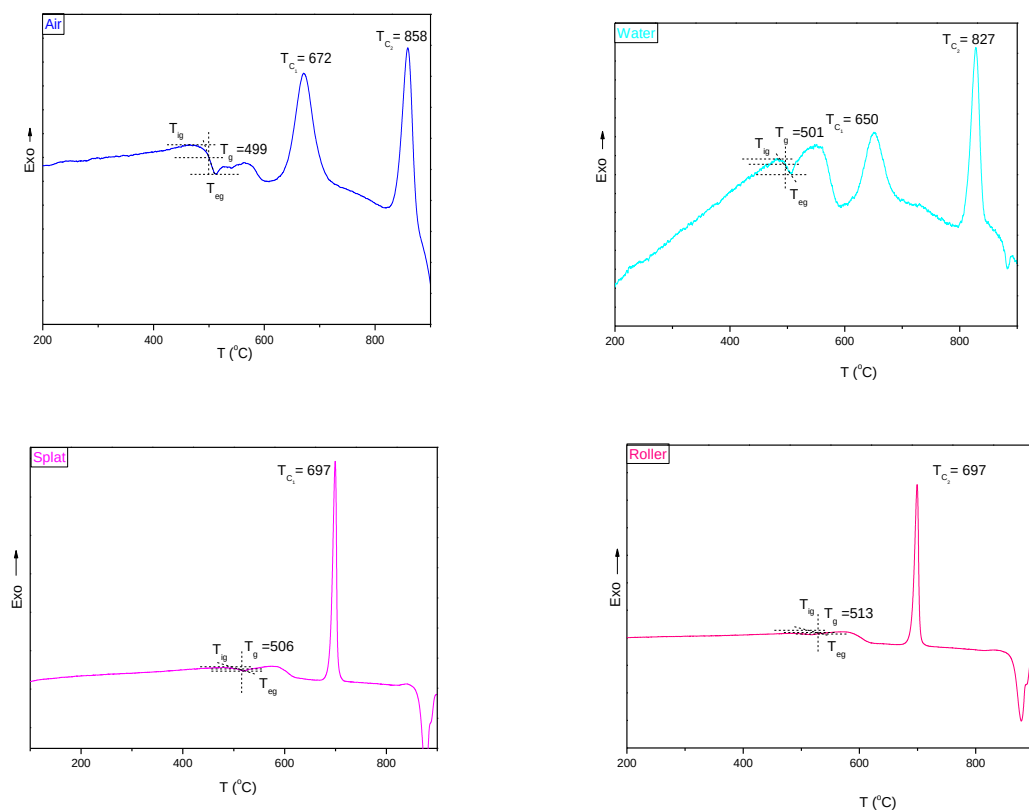
μεγάλο βαθμό όταν τα φάσματα μετρώνται από την επιφάνεια (surface) του δείγματος έως και 1300μm σε βάθος(bulk). Οι διαφορές αποδόθηκαν σε διαφορετική ταχύτητα ψύξης επιφανειακά- εσωτερικό της υάλου.

6.5. Φυσικές και χημικές ιδιότητες υάλων

Πέρα από την ανάλυση της δομής των υάλων που επιχειρήθηκε προηγουμένως, εξίσου σημαντικός είναι και ο προσδιορισμός των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων, μεταβαίνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο στην πρακτική εφαρμογή των παρασκευασθέντων υλικών. Εν προκειμένω, θα πραγματοποιηθεί ανάλυση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, της πυκνότητας, αλλά και της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων, ενώ ταυτόχρονα θα επιχειρηθεί μια προσπάθεια σύνδεσης αυτών των ιδιοτήτων με τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

6.5.1. Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης

Στην εικόνα 6.4 παρατίθενται οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των δειγμάτων της φωσφορικής υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$, τα οποία ψύχθηκαν με διαφορετικό τρόπο και ρυθμό ψύξης. Οι καμπύλες DTA των υάλων παρουσιάζουν κορυφές που αποδίδονται: α) σε κρυστάλλωση – T_{C1} / T_{C2} , (εξώθερμη κορυφή υψηλής έντασης) και β) στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης - T_g (απότομη μείωση, σκαλοπάτι στην καμπύλη). Καθώς η T_g αποτελεί μια προοδευτική μεταβολή, χαρακτηρίζεται από τρεις θερμοκρασίες (Εικόνα 6.4), όπου η θερμοκρασία T_{ig} δίνεται από την τομή όπως φαίνεται στην εικόνα της κλίσης της καμπύλης στο σημείο όπου αλλάζει η καμπυλότητα με τον επάνω οριζόντιο ασύμπτωτο άξονα, η θερμοκρασία T_{eg} είναι αντίστοιχη της T_{ig} και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g βρίσκεται στο μέσο της καμπύλης [220].



Εικόνα 6.4: Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης της φωσφορικής νάλου σιδήρου 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅, η οποία παρασκευάστηκε με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης (Roller, Splat, Water, Air).

Τα δεδομένα της εικόνας 6.5 για τις θερμοκρασίες T_g και T_c παρουσιάζονται αριθμητικά στον πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3: Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης (T_g), και αντίστοιχες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (T_{c1}/ T_{c2}) από τις καμπύλες DTA της εικόνας 6.5:

Glass composition (mol %)	T _g (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)
0.40 Fe ₂ O ₃ -0.60 P ₂ O ₅ - Air	499	672	858
0.40 Fe ₂ O ₃ -0.60 P ₂ O ₅ - Water	501	650	827
0.40 Fe ₂ O ₃ -0.60 P ₂ O ₅ - Splat	506	697	877
0.40 Fe ₂ O ₃ -0.60 P ₂ O ₅ - Roller	513	697	878

Ο Marasinghe et al [30], [161] ανέφεραν παρόμοιες καμπύλες DTA στην εργασία τους για φωσφορικές υάλους των οποίων το ποσοστό σε σίδηρο ήταν σε ποσοστό κοντά σε 40 mol% Fe_2O_3 , και ανέφεραν ότι η πρώτη η εξώθερμη κορυφή $\sim 650^\circ \text{C}(\text{T}_{\text{C1}})$ οφείλεται στην κρυστάλλωση του $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, το οποίο κυρίως μετατρέπεται κατά 90% σε $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ στους $\sim 800^\circ \text{C}(\text{T}_{\text{C2}})$ [33], [320].

Στη μελέτη του Ray et al [33] για την επίδραση της θερμοκρασίας τήξεως και του χρόνου στο σθένος του σιδήρου και της κρυστάλλωσης των φωσφορικών υάλων σιδήρου, διαπιστώθηκε ότι οι δύο (2) κορυφές στο DTA των υάλων (T_{C1} και T_{C2}) συνδέονται με την οξείδωση των Fe^{2+} και Fe^{3+} . Οι καμπύλες αυτές δεν εμφανίζονται σε όλες τις υάλους 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 αλλά και η θερμοκρασία που εμφανίζουν μέγιστο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και το χρόνο τήξης $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Στην περίπτωση πάντως της υάλου της παρούσας μελέτης ο παράγοντας αυτός είναι αμελητέος καθώς όλες οι υάλοι που μελετώνται (air, water, splat, roller) έχουν την ίδια σχεδόν αναλογία Fe^{2+} και Fe^{3+} πριν τη θερμική επεξεργασία για την καταγραφή της καμπύλης DTA. Παράλληλα, ο Zhang et al [161], παρατήρησε στα πειράματά του μια αύξηση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, συμπεραίνοντας ότι υάλοι οι οποίες αποτελούνται από περισσότερες αλυσίδες P–O–P έχουν μεγαλύτερη δυσκολία κρυσταλλοποίησης. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, το φάσμα Raman της υάλου 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 (ψύξη με roller), η δομή της κυριαρχείται από μονάδες Q^2 , με αποτέλεσμα να αναμένεται μεγαλύτερη T_g απ' ότι οι αντίστοιχες υάλοι splat, air, water και καθώς ο ρυθμός ψύξης μειώνεται, η δομή μεταβαίνει από μεταφωσφορική σε πυροφωσφορική, γεγονός το οποίο σημαίνει μείωση του μήκους των φωσφορικών αλυσίδων.

Με βάση την εικόνα 6.4 και τα δεδομένα του πίνακα είναι σαφές ότι με την αύξηση του ρυθμού ψύξης αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της υάλου 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 . Σύμφωνα με τον Torimoto [285] αυτό το αποτέλεσμα είναι λογικό, εφόσον συλλογιστικά καταλήγει σε ένα ακόμη συμπέρασμα: ένας υψηλός ρυθμός ψύξης έχει μια υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, επομένως μια πιο υψηλή υποθετική θερμοκρασία (Tf)[285]. Επομένως και σύμφωνα με την άποψη του Karakassides et al [159], οι φυσικές ιδιότητες έχουν ισχυρή εξάρτηση από την Tf και τον ρυθμό ψύξης. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενός συγκεκριμένου υλικού εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία του

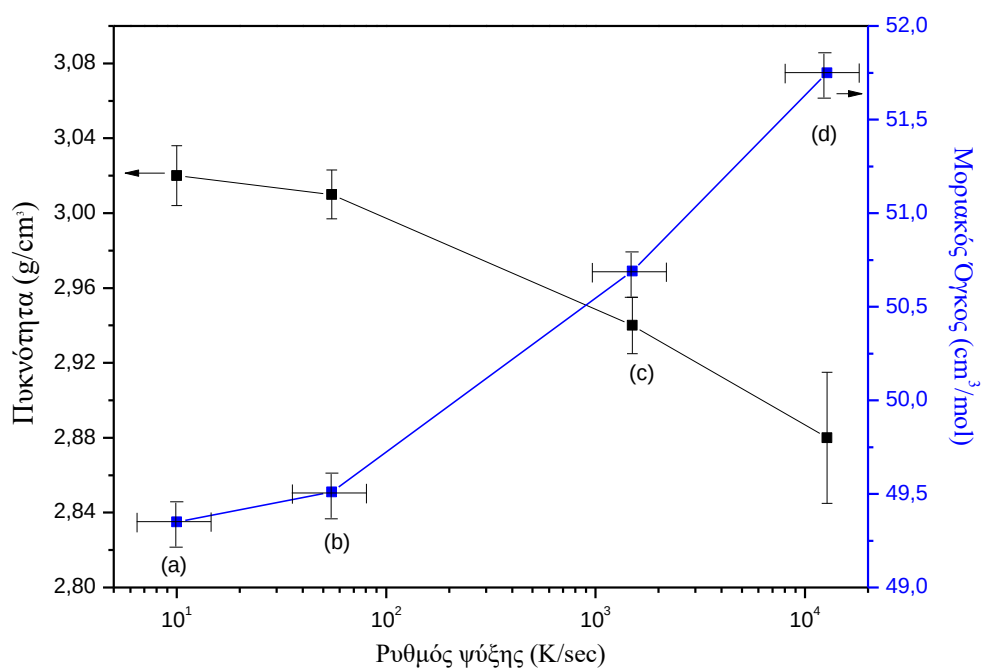
και η πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να διαφέρει μεταξύ 10% και 20% για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης [159].

Ένα σημαντικό επίσης συμπέρασμα που προκύπτει από τις καμπύλες DTA της εικόνας 6.4 είναι ότι τα δείγματα της υάλου 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅ που ψύχθηκαν με πιο αργούς ρυθμούς (air, water) εμφανίζουν κατά τη θερμική τους επεξεργασία δύο κορυφές κρυστάλλωσης, έναντι μίας των άλλων δύο (splat, roller), υποδηλώνοντας τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στα φάσματα Raman. Οι διαφορετικές δομικές μονάδες περιορισμένης έκτασης των υάλων, με τη θερμική επεξεργασία οδηγούν σε διαφορετικές δομές ευρείας έκτασης των κρυσταλλικών ενώσεων που τελικά σχηματίζονται. Μπορεί τελικά να μετατρέπονται σε Fe₄(P₂O₇)₃ σε θ> 800 ° C.

Με βάση τα παραπάνω, φαίνεται ότι όσο πιο αργά πραγματοποιείται η ψύξη, τόσο πιο μεγάλη είναι η περιοχή της υπέρψυξης, άρα τόσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

6.5.2. Πυκνότητα και Μοριακός όγκος

Στην εικόνα 6.5 παρουσιάζεται η πυκνότητα της υάλου 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅, η οποία παρασκευάστηκε με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης (roller, splat, water, air). Από το διάγραμμα της εικόνας είναι φανερό ότι όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα. Αυτή η συστηματική μείωση της πυκνότητας με την αύξηση της ταχύτητας ψύξης μπορεί να αποδοθεί σε δομικές αλλαγές που συμβαίνουν στην ύαλο καθώς ο παράγοντας «βάρος» των ατόμων είναι αμελητέος λόγω του ίδιου λόγου O/P στις τέσσερις υάλους, δηλαδή ίδιας στοιχειομετρίας.



Εικόνα 6.5: Πυκνότητα και Μοριακός όγκος της φωσφορικής υάλου του συστήματος 0.4Fe₂O₃-0.6P₂O₅, οι οποίες όπως μετρήθηκε ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής: α) air , β) water, γ) splat και δ) roller.

Πίνακας 6.4: Πυκνότητα και λόγος O/P της φωσφορικής υάλου του συστήματος 0.4Fe₂O₃-0.6P₂O₅, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής: α) air , β) water, γ) splat και δ) roller.

ΣΥΣΤΑΣΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	O/P
0.40Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	Roller	2,88	3,223
	Splat	2,94	3,233
	Water	3,01	3,237
	Air	3,02	3,221

Πέρα, όμως, από την πυκνότητα στο διάγραμμα της εικόνας 6.5 σημειώνεται και ο μοριακός όγκος των υάλων. Το γεγονός ότι ο μοριακός όγκος ακολουθεί

αντιστρόφως τις μεταβολές της πυκνότητας πιστοποιεί ότι οι μεταβολές αυτές συνδέονται αποκλειστικά με δομικές ανακατατάξεις στο υαλώδες πλέγμα των υάλων.

Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φασμάτων Raman και υπερύθρου, η αύξηση των τιμών της πυκνότητας για την ύαλο η οποία παρασκευάστηκε με ψύξη στον αέρα, είναι πιθανό να μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία μικρών κυρίως πυρο, αλλά και ορθο φωσφορικών μονάδων (Q^1 και Q^0) στο υαλώδες δικτύωμα. Η μείωση του μήκους των αλυσίδων P-O-P των φωσφορικών μονάδων Q^2 και η αύξηση των πυρο-μονάδων που παρατηρήθηκαν τόσο στα φάσματα Raman, όσο και στα φάσματα υπερύθρου, είναι πολύ πιθανό να εξηγεί τη μείωση του γραμμομοριακού όγκου προκαλώντας τη συρρίκνωση του υαλώδους δικτύωματος, που οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας.

6.5.3. Χημική Ανθεκτικότητα

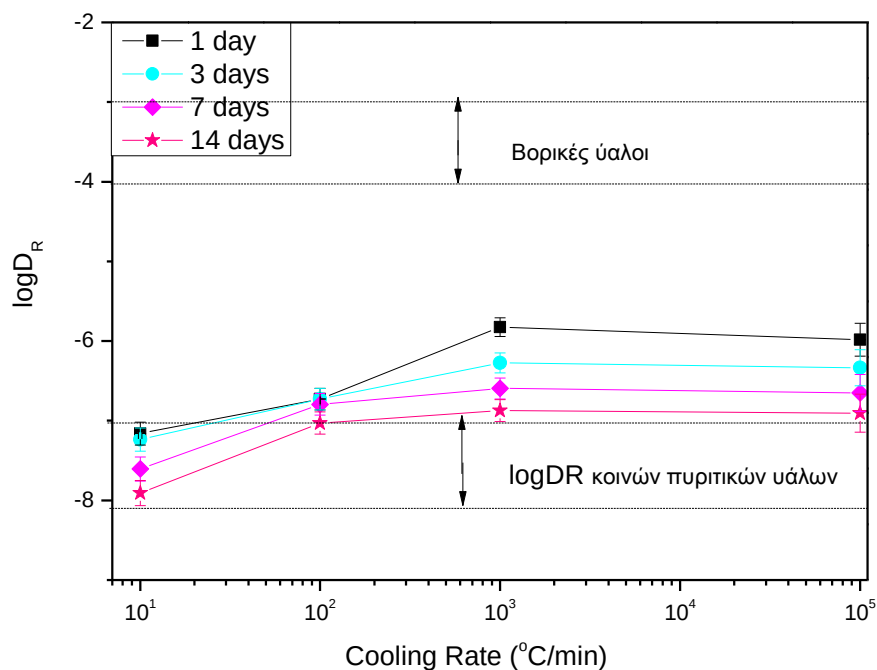
Η χημική ανθεκτικότητα αποτελεί μια αρκετά σημαντική ιδιότητα των υάλων. Ορίζεται ως η ικανότητα των υάλων να διατηρούν την δομική τους ακεραιότητα όταν εκτεθούν σε φυσικούς ή χημικούς παράγοντες όπως ρύποι, υγρασία, οξέα κ.α. Ζητούμενο των υπό μελέτη υάλων είναι ο προσδιορισμός της χημικής τους ανθεκτικότητας, και ο συσχετισμός αυτής με την δομή τους. Η κατανόηση αυτής της σχέσης αποτελεί μια από τις βασικότερες προϋποθέσεις για να έχουν οι ύαλοι που μελετήθηκαν πρακτική εφαρμογή.

Γενικά, ο ρυθμός διάλυσης των υάλων εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως η επιφάνεια του γυαλιού, ο σχηματισμός στρώματος και η χημεία διαλύματος [207]. Η συμπεριφορά διάλυσης της υάλου ελέγχεται από άμεσο χημικό περιβάλλον του υαλώδους δικτύου, την σύστασή της, τον τύπο των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα και την θερμική της ιστορία, επομένως πιθανότατα και με το ρυθμό ψύξης [243]. Στον πίνακα 6.5 δίδονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος με σύσταση $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ και διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (D_R) και της χημικής ανθεκτικότητας (Εικόνα 6.6).

Πίνακας 6.5: Πειραματικά δεδομένα και τιμές χημικής ανθεκτικότητας της υάλου με σύσταση 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅ και διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Roller							
HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² * min)	D _R	logD _R
1	0,0087	0,0079	0,4000	0,0008	576	1,38889E-06	-5,857332
3		0,0078	0,4000	0,0009	1728	5,20833E-07	-6,283301
7		0,0077	0,4000	0,0001	4032	2,48016E-07	-6,865157
14		0,0076	0,4000	0,001	8032	3,480347E-07	-6,90655
Splat							
HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,3897	0,3865	1,4857	0,0032	2139,428	1,4957E-06	-5,825147
3		0,3863	1,4857	0,0034	6418,285	5,29736E-07	-6,275941
7		0,3859	1,4857	0,0038	14976,000	2,53739E-08	-6,595612
14		0,3852	1,4857	0,0045	15786, 420	3,58939E-08	-6,87437
Water							
HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,2898	0,2897	0,3714	0,0001	1440,00	1,85966E-07	-6,45623
3		0,2895	0,3714	0,0003	4320,00	1,86977E-07	-6,72824
7		0,2892	0,3714	0,0006	10080,00	3,94444E-09	-7,02927
14		0,2891	0,3714	0,0007	28943,56	5,91234E-09	-7,02927

Air							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,3543	0,3543	0,4560	0,0000	1440	1,966E-07	-7,16042
3		0,3542	0,4560	0,0001	4320	2,86977E-07	-7,23754
7		0,3542	0,4560	0,0001	10080	4,94444E-09	-7,60552
14		0,3542	0,4560	0,0001	80645	6,78965E-09	-7,90655



Εικόνα 6.6: Εξάρτηση της ταχύτητας διάλυσης D_R από το ρυθμό ψύξης της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ που παρασκευάστηκε με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για μία, τρεις και επτά ημέρες έκθεσης του κάθε δείγματος σε αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C , υδατικού διαλύματος.

Στην Εικόνα 6.6 δείχνεται η εξάρτηση της D_R από την ταχύτητα ψύξης των φωσφορικών υάλων σιδήρου (μία, τρεις και επτά ημέρες σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C). Προκειμένου να δοθεί μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα για την χημική ανθεκτικότητα των παρασκευασθέντων υάλων σε σχέση με τις άμεσες

χρήσεις τους, θεωρείται αναγκαία η σύγκριση της χημικής τους ανθεκτικότητας με εμπορικές πυριτικές υάλους που χρησιμοποιούνται ως υαλοπίνακες παραθύρων. Γι' αυτό και στην εικόνα 6.6, εκτός από την εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού διάλυσης $\log D_R$ των υάλων από το ρυθμό ψύξης τους, δείχνονται και περιοχές χημικής ανθεκτικότητας ($\log D_R$) για τις βορικές και πυριτικές υάλους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.6 η χημική ανθεκτικότητα της υάλου διαφέρουν. Την καλύτερη χημική ανθεκτικότητα παρουσιάζει η υάλος 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 η οποία παρασκευάστηκε στον αέρα, ακολουθεί εκείνη της ψύξης στο νερό, splat και τέλος εκείνη που παρασκευάστηκε με roller quenching. Αρχικά, από το διάγραμμα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι εμφανής η αποδεδειγμένα πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα του συστήματος, ωστόσο είναι ακόμα πιο σημαντικό να τονιστεί ότι οι διαφορές που παρατηρούνται αφορούν στην ίδια υάλο και επομένως χρίζουν περαιτέρω επεξήγησης. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που εξάγονται από τις μετρήσεις της πυκνότητας και τη φασματοσκοπία Raman, φαίνεται ότι η υάλος η οποία παρασκευάστηκε στον αέρα έχει μικρότερους κενούς χώρους για τη διάχυση του νερού και ισχυρότερη αλληλεπίδραση των κατιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} με το ανιοντικό φωσφορικό δίκτυο.

Ακόμη, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι η χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων οφείλεται στην αντικατάσταση των δεσμών P-O-P με πιο ανθεκτικούς στην υδρόλυση δεσμούς P-O-Fe (II) και P-O-Fe(III)[161], [285]–[287], [298]–[301], [311]–[314], [316], [321].

Είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί ότι η δομή της υάλου που παρασκευάστηκε στον αέρα με βάση τα φάσματα Raman, φαίνεται να αποτελείται από μικρότερες φωσφορικές αλυσίδες και πυρο- και ορθο- φωσφορικές μονάδες, δηλαδή παρουσιάζει αλληλεπίδραση των κατιόντων με τα φωσφορικά τετράεδρα, χωρίς ωστόσο να αποκλείεται η πιθανή ύπαρξη δομικών συγκροτημάτων Fe-O, η οποία εμποδίζει τη διαλυτότητα της υάλου στο νερό.

Τέλος, στην εικόνα 6.6 παρατηρείται ελάχιστη διαφοροποίηση μεταξύ της υάλου που παρασκευάστηκε με roller και εκείνης που παρασκευάστηκε με splat. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι το περιθώριο σφάλματος είναι μεγάλο,

δεδομένου ότι τα κομμάτια των υάλων που παρασκευάστηκαν με roller και τοποθετήθηκαν στη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη χημική ανθεκτικότητα ήταν αρκετά μικρής διαμέτρου και ελαφρά, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να μην είναι τόσο αξιόπιστες όσο εκείνες των υπολοίπων υάλων.

6.5. Μοριακή Δυναμική

6.5.1 Σχεδιασμός Υπολογισμών Μοριακής Δυναμικής

Η συμπεριφορά των φωσφορικών υάλων σιδήρου που αναλύθηκε προηγουμένως, είναι ένα πεδίο που απαιτεί περεταίρω δομική διερεύνηση, καθώς δεν αναφέρεται σε αύξηση του ποσοστού του σιδήρου ή στο χρόνο και τη θερμοκρασία θέρμανσης, αλλά ανοίγει ένα νέο κεφάλαιο, που προσανατολίζεται στο ρυθμό ψύξης των υάλων. Με δεδομένο το ότι καμία εργασία δεν έχει ασχοληθεί με το ρυθμό ψύξης φωσφορικών υάλων σιδήρου παρόμοιας σύστασης, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, με σκοπό την εμβάθυνση και τη δομική διερεύνηση των υάλων.

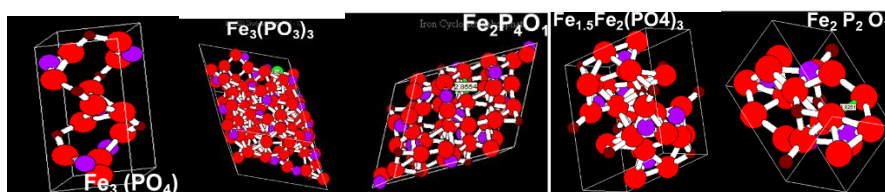
Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής απαιτούν τη δημιουργία μιας αρχικά τυχαίας περιοδικής δομής, κατά το δυνατόν μεγάλου όγκου, προκειμένου να εξαιρεθούν φαινόμενα σχετικά με τις επιφάνειες της περιοδικής κυψελίδας – ενός τυχαίου κελιού, το οποίο φιλοξενεί τα άτομα που αποτελούν το αντικείμενο του πειράματος. Ουσιαστικά, το κελί αυτό πρόκειται για τον «χώρο» μέσα στον οποίο εξελίσσεται το πείραμα. Για την δημιουργία ενός κατάλληλου κελιού, απαιτείται η εισαγωγή των ατόμων της επιλογής σε τυχαίες θέσεις ενώ ο προσδιορισμός του μεγέθους του καθορίζει αυτόματα και την πυκνότητα του κελιού.

Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην εν λόγω διατριβή, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τη σύσταση $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $0.6\text{P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό ρυθμό ψύξης. Η προσομοίωση βασίστηκε σε πραγματικά συστήματα, με πειραματικά αποτελέσματα να ενισχύουν τη θεωρητική προσομοίωση, αλλά και να λειτουργήσουν ως μια βάση προκειμένου να καταστεί εφικτή η σύγκριση και κυρίως για να αναδειχθεί η αξιοπιστία των προσομοιώσεων. Έτσι, οι φωσφορικές ύλοι ίδιας σύστασης ($0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60\text{P}_2\text{O}_5$) ακολούθησαν την ίδια διαδικασία υπολογισμών, με

τον ίδιο αριθμό ατόμων και την ίδια θερμοκρασία τήξης, όμως η ψύξη που ακολουθήθηκε ήταν διαφορετική, προσαρμοσμένη σε πραγματικά πειράματα.

Η εκτέλεση υπολογισμών μοριακής δυναμικής επιτελείται με τον υπολογισμό της αλληλεπίδρασης ιόντων με θεωρία κλασσικής μηχανικής και την ακολουθία των ταχυτήτων και θέσεων στο χρόνο, υπό την επήρεια κλασσικών δυναμικών. Την πλέον σημαντική παράμετρο αποτελεί η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού, το οποίο στην πραγματικότητα αποτελεί ένα βαθμωτό αθροιστικό πεδίο που ασκείται σε όλα τα άτομα του κελιού. Εν ολίγοις είναι οι κανόνες στους οποίους υπακούουν τα άτομα κατά την κίνηση τους μέσα στο χώρο του κελιού.

Ένα από τα βασικά προβλήματα ήταν η δημιουργία ενός μοντέλου για το δυναμικό υπό το οποίο αλληλεπιδρούν τα ιόντα. Προς επίλυση του προβλήματος συγκεντρώθηκαν από τη βιβλιογραφία εκείνες οι κρυσταλλικές δομές $\text{Fe}_3(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ και $\text{Fe}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, όπως αυτές πάρθηκαν από την βάση δεδομένων ICSD, οι οποίες έχουν την ίδια ή παρόμοια στοιχειομετρία με το υπό μελέτη υαλώδες σύστημα και οι οποίες απεικονίζονται στην εικόνα 7.7. Οι κρυσταλλικές αυτές ενώσεις απατώνται στη φύση και αναφορικά με την τοπική ατομική δομή μοιάζουν με τη δομή των υάλων. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης των ατόμων μέσα σ' αυτές τις ενώσεις είναι τέτοια ώστε στις αποστάσεις που βρίσκονται τα άτομα να δίνουν εκ φύσεως δομές που ισορροπούν. Οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στα άτομα των κρυσταλλικών δομών είναι άθροισμα ηλεκτροστατικών δυνάμεων και άλλων ασθενών/ισχυρών δυνάμεων που σχετίζονται με το χημικό περιβάλλον του κάθε ατόμου. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις θεωρητικά σχετίζονται με το ενεργό φορτίου του κάθε ατόμου το οποίο δεν είναι κατά ανάγκη το χημικό σθένος.



Εικόνα 6.7: Κρυσταλλικές δομές $\text{Fe}_3(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ και $\text{Fe}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, οι οποίες έχουν την ίδια ή παρόμοια στοιχειομετρία με το υπό μελέτη υαλώδες σύστημα

Η συνάρτηση δυναμικού που επιλέχτηκε ήταν τύπου Lennard-Jones. Στην συνάρτηση αυτή προστέθηκε και ένα δυναμικό Coulomb για να περιγράψει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα άτομα.

$$E = E_{LJ} + E_Q = D_{ij} \cdot \left(\frac{R_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - 2 \cdot \frac{R_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + k \cdot \frac{Q_i \cdot Q_j}{r_{ij}} \quad (6.1)$$

όπου Q_i και Q_j είναι τα φορτία του Πίνακα 6.6 που ακολουθεί. Οι σταθερές της συνάρτησης Lennard-Jones για κάθε ζεύγος ατόμων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τα φορτία του Πίνακα 6.6 μέσω του προγράμματος GULP [306]. Οι σταθερές αυτές υπολογίστηκαν ώστε να ισχύουν για όλα τα συστήματα, ανεξαρτήτως από ποια κρυσταλλική δομή έχουν προέρθει, και δίνονται στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6: Σταθερές της συνάρτησης Lennard-Jones για κάθε ζεύγος ατόμων στο σύστημα $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO-P}_2\text{O}_5$

Ζεύγος αλληλεπιδρώντων ατόμων	D_{ij} (kcal/mol)	R_{ij} (Å)
O-O	2,284	3,29
O-P	0,092	2,15
O-Fe ²⁺	1,223	2,01
O-Fe ³⁺	1,208	2,12

Οι παράμετροι του Πίνακα 6.6 είναι τέτοιες ώστε οι δυνάμεις πάνω σε όλα τα άτομα των κρυσταλλικών συστημάτων, που θεωρήθηκαν ως σχετικά με τις υάλους της διατριβής, να είναι οι ελάχιστες. Τα ζεύγη των ατόμων που δεν αναφέρονται στον παραπάνω πίνακα δεν θεωρήθηκαν ότι αλληλεπιδρούν με δυναμικά Lennard-Jones παρά μόνο με δυναμικά Coulomb. Επομένως, η προσομοίωση του συστήματος υπολογίστηκε με δυναμικά Coulomb και Lennard-Jones, τα οποία περιέχουν

απωστικούς και ελκτικούς όρους της τάξεων $1/r^{12}$ και $1/r^6$ αντίστοιχα. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης ιόντων τύπου Lennard-Jones υπολογίσθηκαν έτσι ώστε οι δυνάμεις που ασκούνται στα άτομα των κρυσταλλικών δομών να μηδενίζονται στην απόσταση των 12Å. Τα φορτία που θεωρήθηκαν ότι κατέχουν τα ιόντα υπολογίσθηκαν είτε ως μέσοι όροι των ενεργών φορτίων των ιδίων ατόμων στις κρυσταλλικές δομές που αναφέρθηκαν και σχετίζονται με τις ατομικές συστάσεις των υάλων είτε ως τα κανονικά φορτία των ιδίων όπως θεωρούνται στις χημικές ενώσεις.

Η σημαντική παράμετρος στην επιτυχία μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, είναι τα φορτία που επηρεάζουν το δυναμικό Coulomb, καθώς αποτελεί δυναμικό μακράς εμβέλειας. Ωστόσο, για να παραχθούν τα εν λόγω δυναμικά θα πρέπει να υπολογισθούν οι δυνάμεις Coulomb καθώς και οι δυνάμεις που οφείλονται στους χημικούς δεσμούς. Εάν θεωρηθεί ότι είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων στις υάλους, τότε είναι δυνατόν να βρεθούν και οι παράμετροι κάποιου μοντέλου δυναμικού που να περιγράφει την αλληλεπίδραση των ιόντων (πέρα από το ηλεκτροστατικό δυναμικό) και το οποίο θα εμφανίζει ελάχιστα χαμηλής ενέργειας σχηματισμού για τις μορφές των φυσικών κρυστάλλων (ή ελάχιστες δυνάμεις ασκούμενες στα άτομα των κρυσταλλικών δομών).

Για τον καθορισμό των ενεργών ιοντικών φορτίων που έχει το κάθε άτομο στο σύστημα $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO-P}_2\text{O}_5$ πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές (ab initio) μέσω των υπολογιστικών πακέτων CRYSTAL92[322] και CASTEP [228], [322]. Η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε με τον απαραίτητο υπολογισμό των φορτίων που έχει το κάθε άτομο σε μια κοντινή του σφαίρα κι αυτό ήταν δυνατόν να επιτευχθεί μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών πάνω στις περιοδικές κρυσταλλικές δομές. Αυτοί οι ab-initio κβαντομηχανικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια έτοιμων προγραμμάτων, όπως το υπολογιστικό πακέτο CRYSTAL92[322] που επιλέχθηκε τελικά να χρησιμοποιηθεί. Το πακέτο έχοντας ως εισαγωγή κρυσταλλικές δομές Fe-P-O και χρησιμοποιώντας τη θεωρία DFT υπολογίζει τις τιμές των ενεργών ιοντικών φορτίων των ατόμων Fe^{2+} , Fe^{3+} , P και O μέσα στα κρυσταλλικά στερεά Fe-P-O.

Όπως προκύπτει από την ανάλυση Mulliken τα υπολογισμένα ιοντικά φορτία εμφανίζουν μια μέγιστη απόκλιση της τάξης των 0.2e, τόσο για τα μη-ισοδύναμα άτομα οξυγόνου όσο και για τα άτομα του σιδήρου και του φωσφόρου, με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η χρήση ενός όμοιου φορτιού για όλα τα άτομα του ίδιου τύπου. Με βάση τα παραπάνω δίνονται στον Πίνακα 6.7 οι μέσοι όροι των ιοντικών φορτίων των ατόμων Fe^{2+} , Fe^{3+} , P και O έτσι όπως υπολογίστηκαν από το υπολογιστικό πακέτο CASTEP για τα κρυσταλλικά στερεά Fe-P-O.

Πίνακας 6.7: Μέσοι όροι των ιοντικών φορτίων των ατόμων Fe^{2+} , Fe^{3+} , P και O μέσα στους κρυστάλλους φωσφόρου/σιδήρου/οξυγόνου.

Q (Fe^{3+})	Q (Fe^{2+})	Q (P)	Q (O)	Τρόπος υπολογισμού
1.02	0,68	1,7	-0,68	DFT

Αφού τα ηλεκτρικά φορτία καθορίστηκαν όπως και οι παράμετροι των δυναμικών, η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε σχεδιάζοντας κυβικές κυψελίδες οι οποίες περιείχαν καθορισμένο αριθμό ατόμων, άρα και καθορισμένη πυκνότητα, ανάλογα με την σύσταση της κάθε δομής. Σε κάθε κυψελίδα επιβλήθηκαν περιοδικά ορισμένες περιοριστικές συνθήκες, ώστε αυτό να μοιάζει με στερεό τριών διαστάσεων. Οι πυκνότητες των κυψελίδων αποδόθηκαν, μέσω της μεθόδου του Αρχιμήδη, από τις, αντίστοιχες στοιχειομετρίας, υάλους.

Στον Πίνακα 6.8 δίνονται η πυκνότητα (d), ο όγκος του κουτιού (V), η πλευρά (α) του κυβικού ‘κουτιού’, ο συνολικός αριθμός των ατόμων (N), ο αριθμός των δισθενών ατόμων σιδήρου (Fe^{2+}), ο αριθμός των τρισθενών ατόμων σιδήρου (Fe^{3+}), ο αριθμός των ατόμων φωσφόρου (P) και ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου (O), για την κάθε σύσταση που μελετήθηκε.

Πίνακας 6.8: Λεπτομέρειες κατασκευής κυψελίδων μοριακής δυναμικής για τις υάλους του συστήματος $0,4\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}-0,6\text{P}_2\text{O}_5$.

Δείγμα	d (g/cm ³)	N	Fe ²⁺	Fe ³⁺	P	O
Roller	2,88	1803	19	202	360	1222
Splat	2,94	1803	19	202	360	1222
Water	3,01	1803	19	202	360	1222
Air	3,02	1803	19	202	360	1222

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής του συστήματος $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας κανονική κατανομή σταθερού όγκου (NVT) και η ολοκλήρωση των εξισώσεων της κίνησης έγινε με χρονικό βήμα 0.5fs (το “time step” καθορίζει το χρονικό διάστημα μεταξύ δυο διαδοχικών εκτελέσεων αριθμητικής ολοκλήρωσης της εξίσωσης κίνησης) χρησιμοποιώντας αλγόριθμο Gear 5^{ης} τάξης. Η πορεία των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής για κάθε σύστημα περιελάμβανε:

- 1) Τήξη στους 3000K για 50ps
- 2) Ψύξη στους 300K μέσα σε διαστήματα τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα 6.9, προκειμένου να προσομοιωθεί ο ρυθμός ψύξης.

Πίνακας 6.9: Προσομοίωση ρυθμού ψύξης χρονικών διαστημάτων

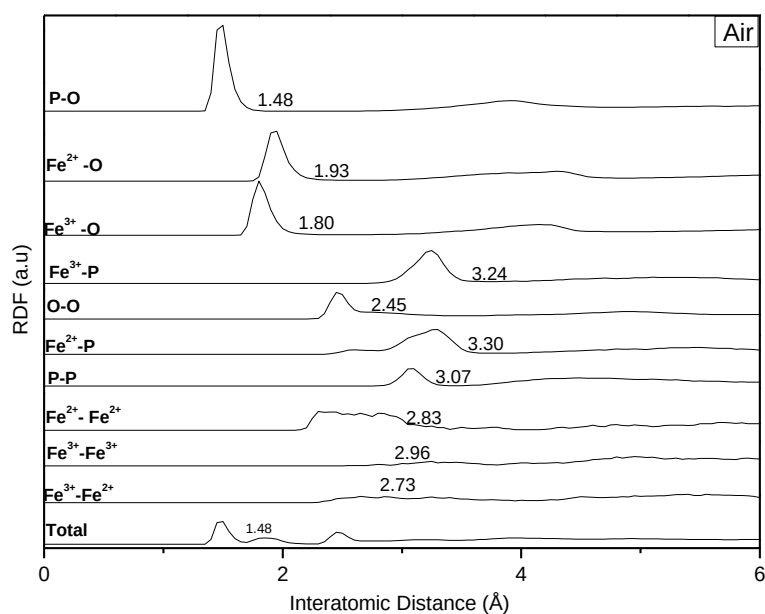
Glass	Steps	Time (ps)
Roller	10.000	1
Splat	100.000	10
Water	1.000.000	100
Air	10.000.000	1000

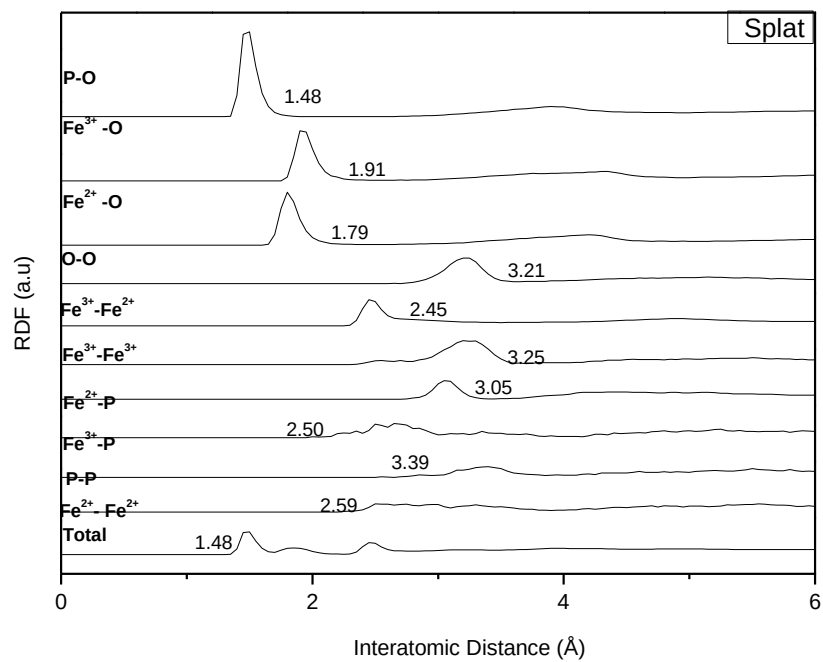
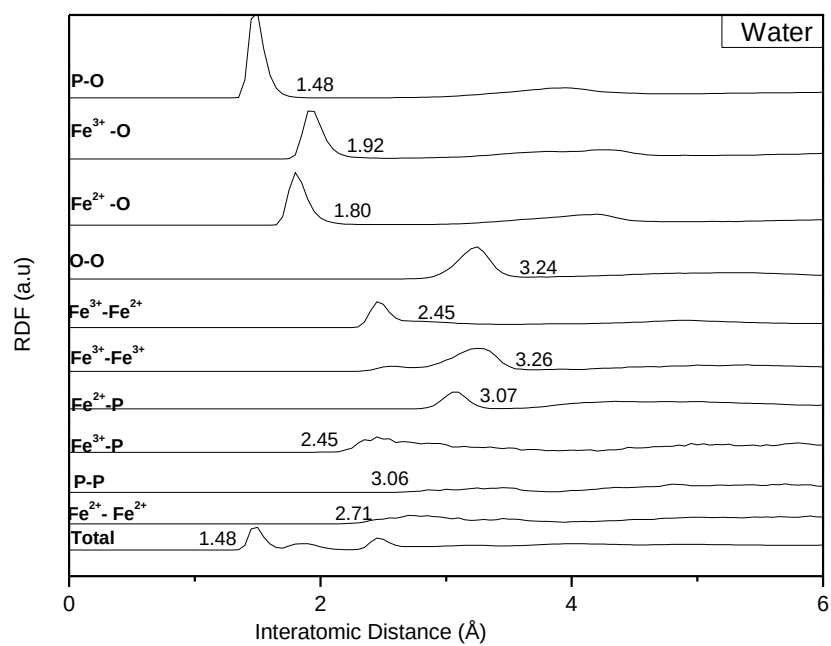
Έπειτα το σύστημα αφέθηκε ελεύθερο για άλλα 50ps εκ των οποίων τα τελευταία 19ps χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό διαφόρων δομικών ποσοτήτων.

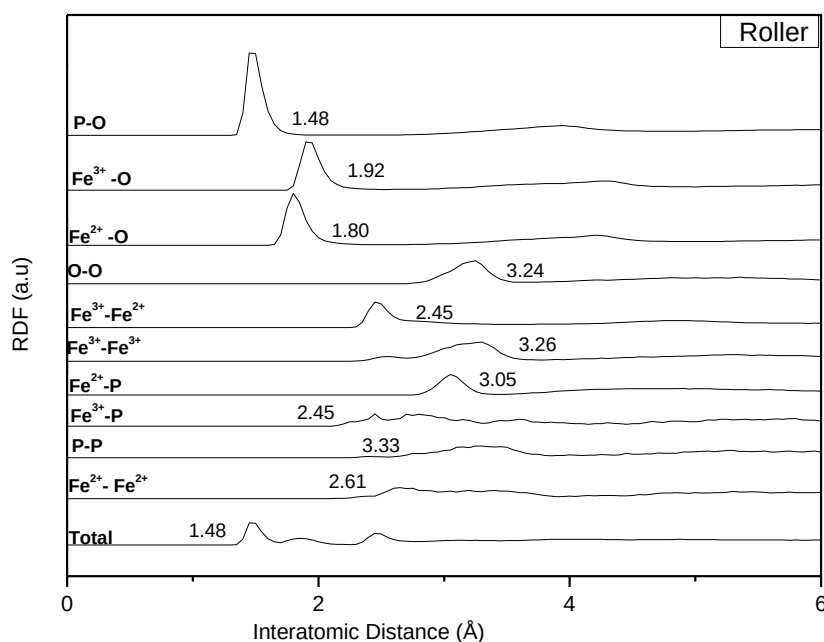
6.5.2. Αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής

6.5.2.1. Συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής

Στην εικόνα 6.8 παρατίθενται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ατόμων των υάλων που υπολογίστηκαν με τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Αντίστοιχα, στον πίνακα 6.10 αναγράφονται τα δεδομένα των ενδοατομικών αποστάσεων όλων των παρασκευασθέντων υάλων, όπως προέκυψαν από τα τελευταία 15 ps των προσομοιώσεων σε κατάσταση ισορροπίας. Επίσης, οι τιμές οι οποίες αναγράφονται στον πίνακα 6.10 προέρχονται από τα μέγιστα των συναρτήσεων των ακτινικών κατανομών (RDF) της εικόνας 6.8.







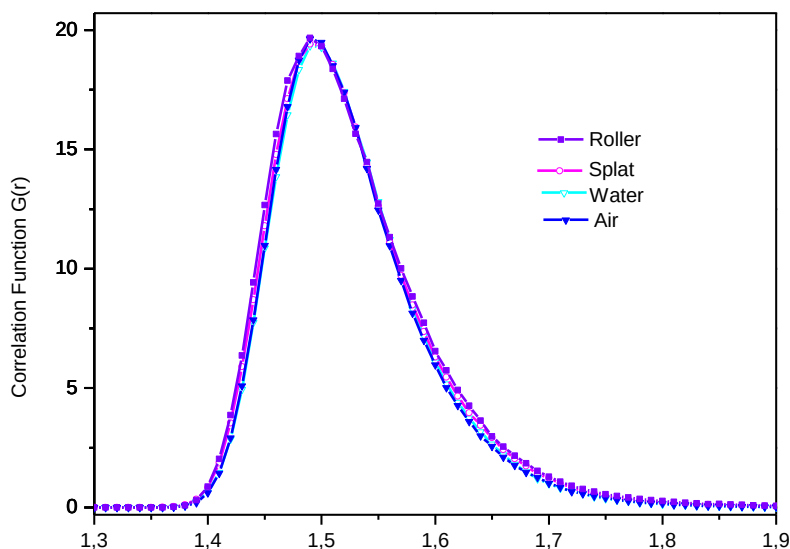
Εικόνα 6.8: Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF) του συστήματος 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης (αέρας, νερό, splat και roller)

Πίνακας 6.10. Κύριες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) των φωσφορικών υάλων σιδήρου οι οποίες παρασκευάστηκαν με διαφορετικό τρόπο ψύξης.

Τρόπος Ψύξης	P-O	Fe ²⁺ -O	Fe ³⁺ -O	O-O	P-P	Fe ²⁺ -P	Fe ³⁺ -P
Αέρας	1,48	1,92	1,80	2,44	3,10	3,21	3,22
Νερό	1,48	1,92	1,80	2,46	3,09	3,21	3,22
Splat	1,48	1,92	1,80	2,45	3,08	3,22	3,22
Roller	1,48	1,92	1,80	2,45	3,07	3,22	3,21

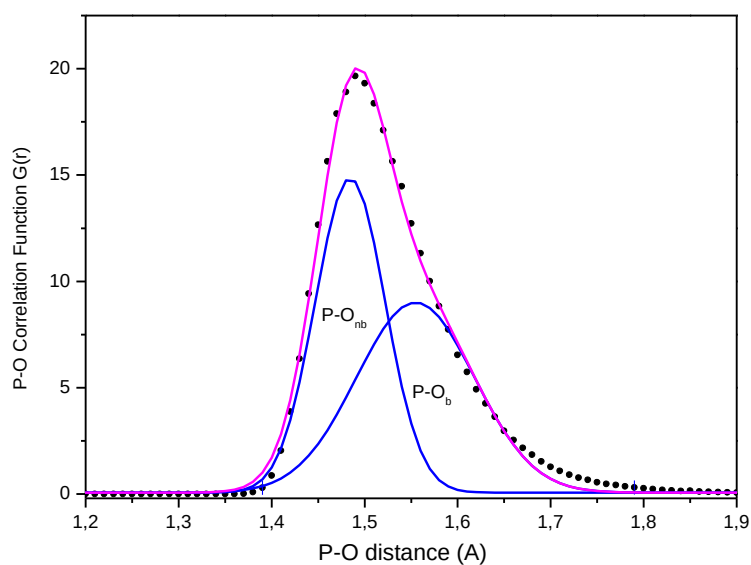
Όπως είναι φανερό και από τα τέσσερα δείγματα, οι τιμές της μέσης ενδοατομικής απόστασης όσον αφορά στους δεσμούς P-O έχουν την τιμή 1,48 Å. Η απόσταση αυτή συμπίπτει με εκείνες που έχουν υπολογιστεί σε παλαιότερες βιβλιογραφικές αναφορές και έχουν τιμή η οποία κυμαίνεται από 1,47 έως 1,54 Å. [322]–[324]. Ένα ακόμη ενδιαφέρον σημείο το οποίο πρέπει να τονιστεί είναι ότι η μέση ενδοατομική απόσταση των δεσμών O-O διαφοροποιείται ελάχιστα από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, αφού βάσει βιβλιογραφικών αναφορών η απόσταση αυτή είναι 2,47 Å. Στα δεδομένα που εξήχθησαν από τις προσομοιώσεις της μοριακής

δυναμικής κυμαίνεται από 2,44 Å για τον αέρα, 2,46 για το νερό και 2,45 για το splat και roller αντίστοιχα.



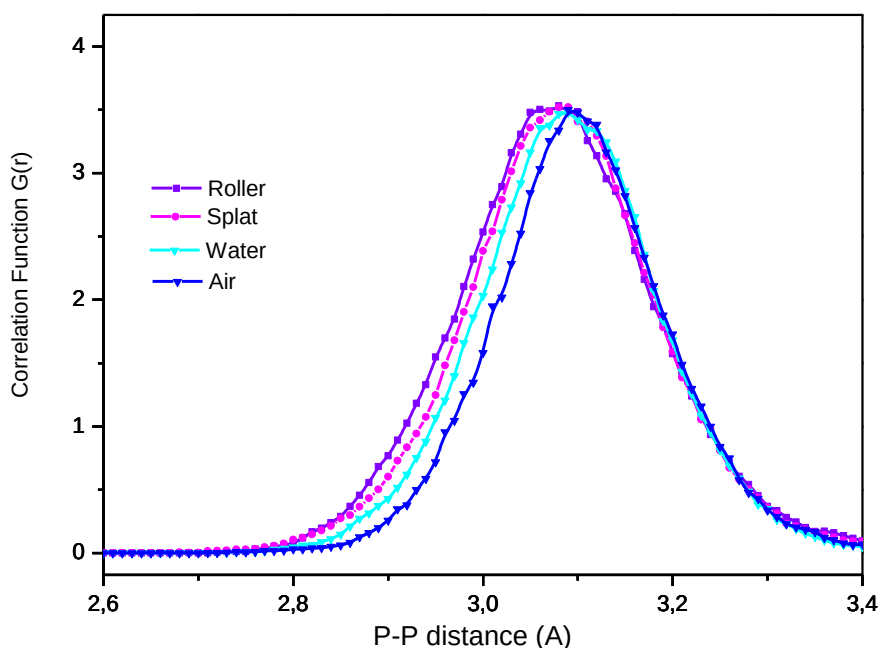
Εικόνα 6.9: Κορυφές των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (RDF) των δεσμών P-O των τεσσάρων υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ που υπολογίστηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

Στην εικόνα 6.9 δείχνονται οι πρώτες κορυφές των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (RDF) των ζευγών P-O για τις τέσσερις υάλους 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ που υπολογίστηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Οι συναρτήσεις RDF παρουσιάζουν μικρές διαφορές και η γενική εικόνα είναι η ύπαρξη ασυμμετρίας στις μεγάλες τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων. Αντιπροσωπευτική ανάλυση της ακτινικής κατανομής σε συνιστώσες καμπύλες δείχνεται στην εικόνα 6.10. Όπως είναι εμφανές, προκύπτουν δύο συνιστώσες Gauss, μία με μέγιστο στα 1,48 Å και μια στα 1,55 Å. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [325],[326]–[330], οι δύο κατανομές αποδίδονται σε ενδοατομικές αποστάσεις των δεσμών P-O_{nb} (nb=αγεφύρωτα οξυγόνα) και P-O_b (b=γεφυρωμένα οξυγόνα).



Εικόνα 6.10: Αντιπροσωπευτική ανάλυση της ακτινικής κατανομής σε συνιστώσες καμπύλες

Οι κατανομές RDF των τεσσάρων υάλων εμφανίζουν μικρή διαφορά στη θέση της ασυμμετρίας και στο ημείρος (κυρίως μεταξύ των υάλων roller και air) γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετική Gaussian για τους δεσμούς $P-O_{nb}$ και $P-O_b$, που είναι άλλωστε αναμενόμενο με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Παρόλα αυτά, η περαιτέρω ανάλυση δεν πραγματοποιήθηκε, εξαιτίας πολύ μικρών διαφορών που παρατηρήθηκαν.

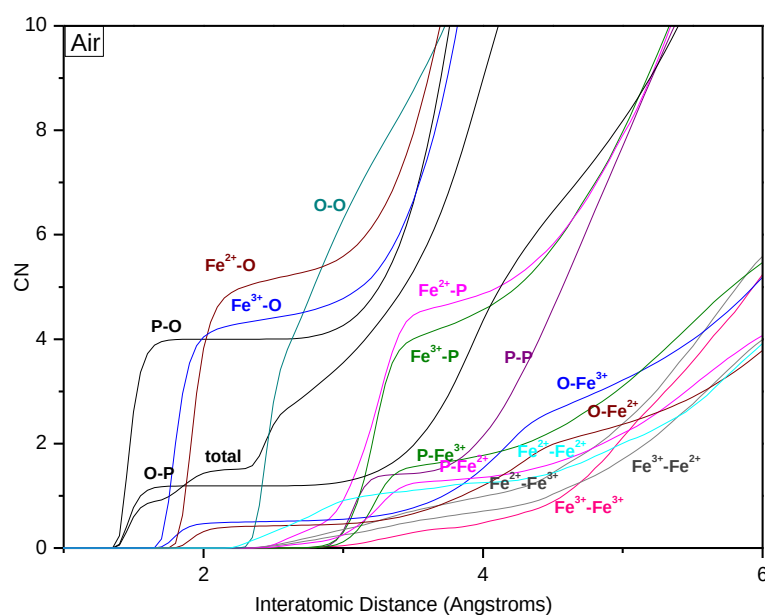


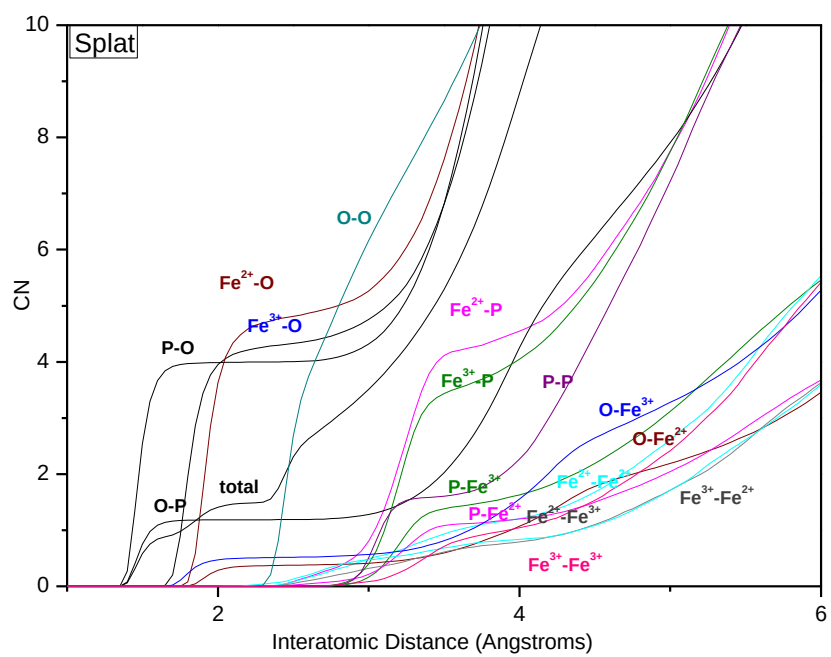
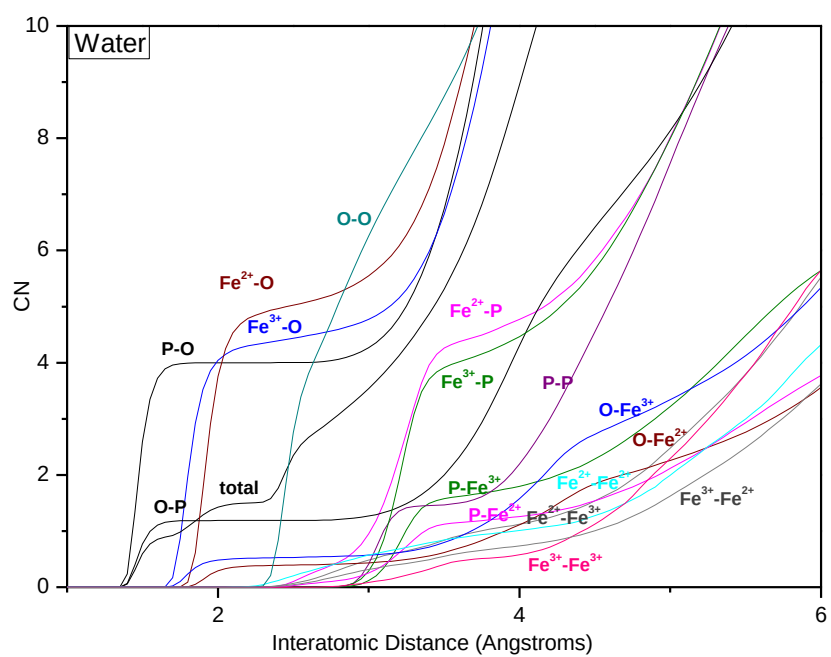
Εικόνα 6.11: Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των αποστάσεων P-P των τεσσάρων υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 που υπολογίστηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

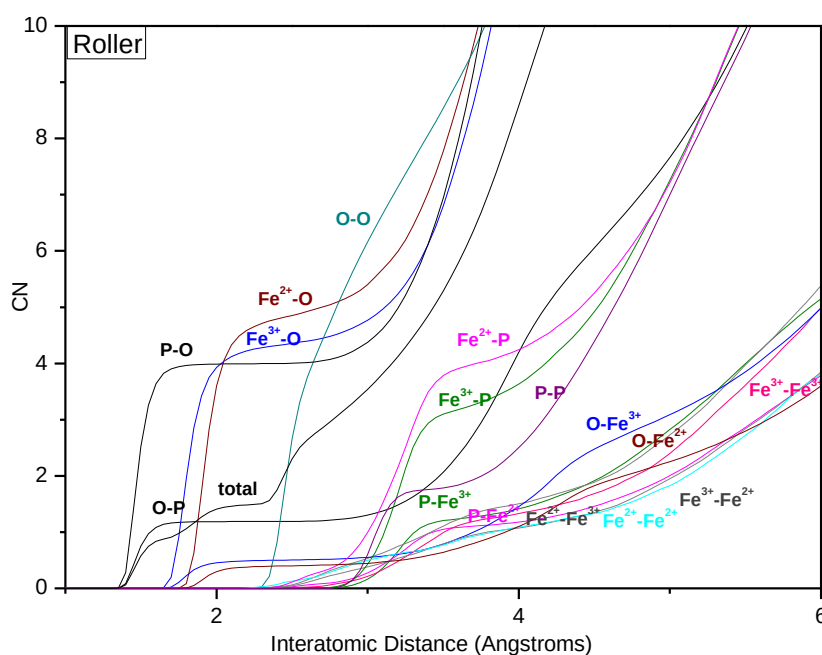
Στην εικόνα 6.11 δείχνονται οι συναρτήσεις RDF των αποστάσεων P-P για τις τέσσερις υάλους. Όπως φαίνεται και στην εικόνα υπάρχει μια συστηματική μετατόπιση της κατανομής προς μικρότερες τιμές των αποστάσεων P-P με αύξηση του ρυθμού ψύξης των υάλων. Συγκεκριμένα το μέγιστο της κατανομής των αποστάσεων P-P μεταβάλλεται από 3,10 Å (ύαλος “air”) σε 3,07 Å (ύαλος “roller”), με ενδιάμεσες τιμές 3,09 Å για την ύαλο “water” και 3,08 για την ύαλο “splat”. Οι μεταβολές αυτές στις συναρτήσεις RDF μπορούν να κατανοηθούν με βάση το διαφορετικό βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος. Συγκεκριμένα εάν υπάρχει μεταφωσφορική στοιχειομετρία (μονάδες Q^2) και αυξηθεί ο βαθμός τροποποίησης (δηλαδή προς μονάδες Q^1), οι μέσες αποστάσεις μεταξύ των φωσφορικών τετραέδρων θα αυξηθούν. Αυτό θα συμβεί διότι μεταξύ των ατόμων φωσφόρου εκτός των οξυγόνων θα παρεμβάλλονται όλο και περισσότερα άτομα σιδήρου ως τροποποιητικά κατιόντα που αλληλεπιδρούν με δυνάμεις Coulomb με τα αγεφύρωτα οξυγόνα των PO_3^{2-} των τερματικών μονάδων ή των πυρο-μονάδων $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ που δημιουργούνται.

6.5.2.2. Συναρτήσεις Κατανομής Ζευγών- Ανάλυση Αριθμού σύνταξης

Εξίσου σημαντικά είναι και τα αποτελέσματα τα οποία εξάγονται από τη μελέτη των αριθμών σύνταξης που προέκυψαν από τους υπολογισμούς των συναρτήσεων κατανομής ζευγών της μοριακής δυναμικής, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 6.12. Αρχικά είναι κρίσιμο να εξεταστούν τα δεδομένα του αριθμού σύνταξης ως προς το φώσφορο (P), διότι αφενός είναι εκείνος ο οποίος με τα άτομα του οξυγόνου (O) σχηματίζουν το ομοιοπολικό δικτύωμα (P-O-P) των δυαδικών υάλων και αφετέρου καθώς είναι απόλυτα εξακριβωμένο πειραματικά ότι ο φώσφορος σχηματίζει μόνο τετράεδρα (CN=4), δίδεται μια εξαιρετική δυνατότητα να εξεταστεί η ορθότητα των υπολογισμών. Πράγματι, σύμφωνα με τις εικόνες 6.12 και 6.13, ο αριθμός σύνταξης του φωσφορικού κατιόντος P^{5+} είναι τέσσερα, όπως άλλωστε αναμενόταν.



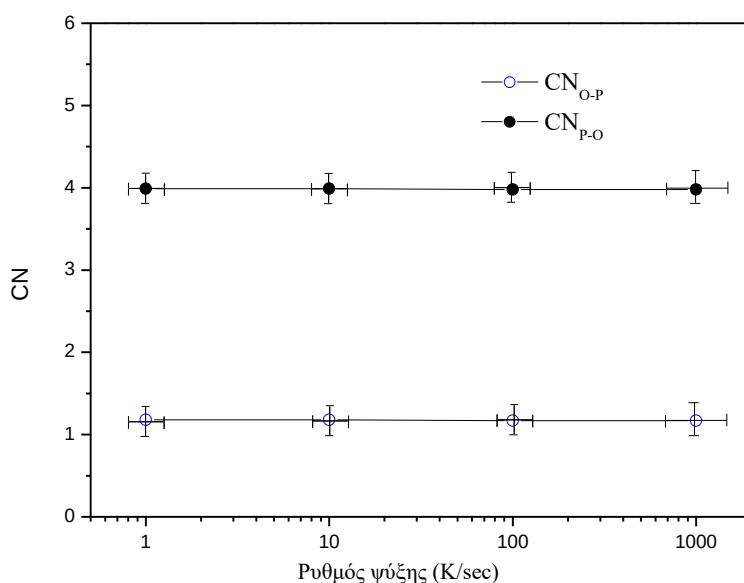




Εικόνα 6.12: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης (CN) των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή των υάλων του συστήματος 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 (% mol) που ψύχθηκαν με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους από την ενδοατομική απόσταση.

Παράλληλα, παρατηρείται ότι ο αριθμός σύνταξης O-P ($\text{CN}_{\text{O-P}}$) για τα τέσσερα δείγματα ισούται με 1,17, 1,17, 1,18 και 1,18 για τις υάλους οι οποίες παρασκευάστηκαν με roller, splat στο νερό και στον αέρα αντίστοιχα (Εικόνα 6.14). Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής, υποδεικνύει ότι κάθε άτομο οξυγόνου απέχει $\sim 1,17 \text{ \AA}$ και $1,18 \text{ \AA}$ αντίστοιχα από ένα γειτονικό άτομο φωσφόρου. Εξετάζοντας τη βιβλιογραφία και παλαιότερες μελέτες μοριακής δυναμικής [164], [323], [324], [326], [327], είναι γνωστό ότι μια τιμή $\text{CN}_{\text{O-P}}$ για τη μεταφωσφορική στοιχειομετρία είναι 1,33 ($\text{CN}_{\text{O-P}}=1,33$), ενώ για μια πυροφωσφορική είναι ανάμεσα από 1 και 1,14 ($1 < \text{CN}_{\text{O-P}} < 1,14$). Βάσει αυτών των δεδομένων, φαίνεται ότι οι συστάσεις των εν λόγω υάλων δε μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεταφωσφορικές ή πυροφωσφορικές, αλλά ως ένας συνδυασμός αυτών. Το γεγονός ότι δεν παρουσιάζεται διαφοροποίηση στον αριθμό σύνταξης οξυγόνου- φωσφόρου μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικούς αριθμούς οκταέδρων Fe-O που παρεμβάλλονται μεταξύ των φωσφορικών τετραέδρων σε τέσσερις υάλους που περιπλέκουν τον υπολογισμό των $\text{CN}_{\text{O-P}}$. Παράλληλα, φαίνεται ότι στο δίκτυο Fe-O

συμμετέχουν άτομα οξυγόνου από απομονωμένες μονάδες οκταέδρων ή τετραέδρων (FeO_4 , FeO_6), $\text{CN}_{\text{O-P}} = 0$, και αυτό πιθανότατα έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της συνολικής τιμής $\text{CN}_{\text{O-P}}$ στις υάλους. Αυτό συμβαίνει καθώς στις υάλους που παρασκευάστηκαν με μεγαλύτερη ταχύτητα ψύξης (σύμφωνα με τις μετρήσεις DTA), η δομή των υάλων κρυσταλλώνει στη φάση $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ που κυριαρχούν αλυσίδες Fe-O-Fe-O-Fe [33], [320]. Η ύπαρξη αυτή της «δομής» στις υάλους χαμηλώνει την τιμή της $\text{CN}_{\text{O-P}}$. Αντίθετα στις υάλους που παρασκευάστηκαν με αργή ψύξη συγκριτικά (air, water), οι μετρήσεις DTA έδειξαν και την ύπαρξη μιας κρυσταλλικής φάσης $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, η οποία οφείλεται στον κατακερματισμό των δομών Fe-O-Fe κατά το 1/3, δηλαδή μια πιο ομοιογενή κατανομή των οκταέδρων FeO_6 ανάμεσα στα φωσφορικά τετράεδρα. Η δομή αυτή στην αντίστοιχη ύαλο αναμένεται να επιδρά ασθενέστερα στη μείωση της τιμής του $\text{CN}_{\text{O-P}}$.



Εικόνα 6.13: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης P-O ($\text{CN}_{\text{P-O}}$) και O-P ($\text{CN}_{\text{O-P}}$) από το ρυθμό ψύξης της υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$.

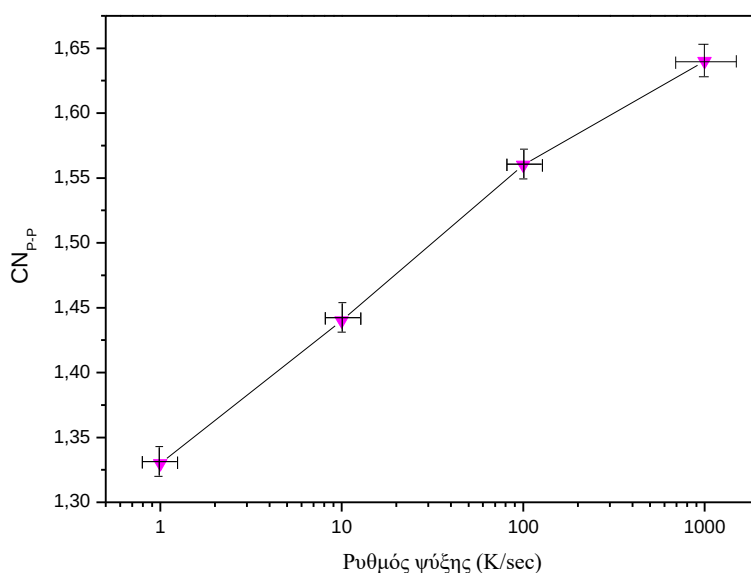
Από την άλλη μεριά, εξίσου σημαντικός σε μια ανάλυση δομής είναι και ο αριθμός σύνταξης P-P ($\text{CN}_{\text{P-P}}$), ο οποίος μεταβάλλεται ανάλογα με τη σύσταση της υάλου ή σε συνάρτηση με % περιεχόμενου σε οξείδιο τροποποιητή. Αυτό πιο συγκεκριμένα και σε μια θεωρητική προσέγγιση σε μια μεταφωσφορική ύαλο η οποία αποτελείται αποκλειστικά από φωσφορικά τετράεδρα $\text{P}\text{O}_2\text{O}_2^-$ (Q^2), μεταφράζεται ότι

σε αριθμό σύνταξης των ατόμων φωσφόρου (CN_{P-P}) ίσο με 2, ($CN_{P-P}=2$), εάν θεωρηθεί ότι η μεταφωσφορική αλυσίδα έχει άπειρο μήκος, δηλαδή σε κάθε τμήμα της αλυσίδας κάθε φωσφορικού τετραέδρου θα πρέπει να έχει ως γείτονες δύο όμοια τετράεδρα. Αντίθετα, στο άκρο της αλυσίδας υπάρχουν τα τερματικά φωσφορικά τετράεδρα, τα οποία έχουν τρία NBO's και είναι της μορφής $P\ddot{O}O_3^{2-}$. Σε αυτή την περίπτωση τα τετράεδρα αυτά θα έχουν ως κοντινότερους γείτονες όχι δύο, αλλά ένα φωσφορικό τετράεδρο, με αποτέλεσμα ο αριθμός σύνταξης των τερματικών τετραέδρων να διαφέρει και να ισούται αριθμητικά με τη μονάδα ($CN_{P-P}=1$). Όταν οι μεταφωσφορικές αλυσίδες έχουν μεγάλο μήκος και περιέχουν πλήθος τετραέδρων, τα τερματικά τετράεδρα $P\ddot{O}O_3^{2-}$ έχουν μικρό αριθμό επίδρασης στο συνολικό αριθμό σύνταξης CN_{P-P} . Αντίθετα, όσο μικραίνουν οι αλυσίδες, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η επίδραση των τερματικών τετραέδρων, που γίνεται μέγιστη όταν η αλυσίδα τελικά καταλήγει λόγω τροποποίησης στα δύο μέλη τετραέδρων, δηλαδή σε πυρο-μονάδες Q^1 . Στις πυροφωσφορικές αυτές μονάδες ο αριθμός σύνταξης θα ισούται με ένα ($CN_{P-P}=1$) και όταν αυτές μετασχηματιστούν σε ορθο-φωσφορικές (Q^0) με μηδέν ($CN_{P-P}=0$). Κατ' αντιστοιχία, όταν ο αριθμός σύνταξης είναι ενδιάμεσος των τιμών αυτών, όπως και στην περίπτωση των αριθμών σύνταξης για τα άτομα οξυγόνου- φωσφόρου (CN_{O-P}) της εικόνας 6.13, υποδηλώνεται η συνύπαρξη μονάδων όπως Q^2 , Q^1 και Q^0 .

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6.14 και στα στοιχεία του πίνακα 6.11, ο αριθμός σύνταξης CN_{P-P} μειώνεται συστηματικά καθώς η ύαλος 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 ψύχεται με μικρότερη ταχύτητα $CN_{P-P}(R)=1,64$, $CN_{P-P}(S)=1,56$, $CN_{P-P}(W)=1,44$, $CN_{P-P}(A)=1,33$, όπου δείκτης R,S,W και A υποδηλώνεται ο ρυθμός ψύξης με Roller, Splat, Water και Air= 1,35. Κατά συνέπεια εξάγεται το συμπέρασμα ότι στην ύαλο που παρασκευάστηκε με ταχεία ψύξη (Roller) επικρατεί μια δομή που αποτελείται από μετα-φωσφορικές αλυσίδες και πυρο-φωσφορικές μονάδες, ενώ με μείωση του ρυθμού ψύξης ο βαθμός τροποποίησης της ύαλου αυξάνεται συστηματικά, δημιουργώντας εν τέλει στην ύαλο που παρασκευάστηκε με ψύξη στον αέρα μια δομή η οποία είναι πιο κοντά στην πυρο-φωσφορική. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα της μελέτης επιβεβαιώνουν τα πειραματικά δεδομένα των φασμάτων Raman αλλά και τις διαφορές στις μετρήσεις πυκνότητας, καθώς οι μετα-φωσφορικές αλυσίδες P-O-P της παραγόμενης με ψύξη roller ύαλου σπάνε σε μικρότερες, δημιουργώντας μια πιο ομοιογενή δομή P-O-Fe, μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης.

Πίνακας 6.11. Κύριοι αριθμοί σύνταξης των παρασκευασθέντων υάλων με διαφορετικό ρυθμό ψύξης.

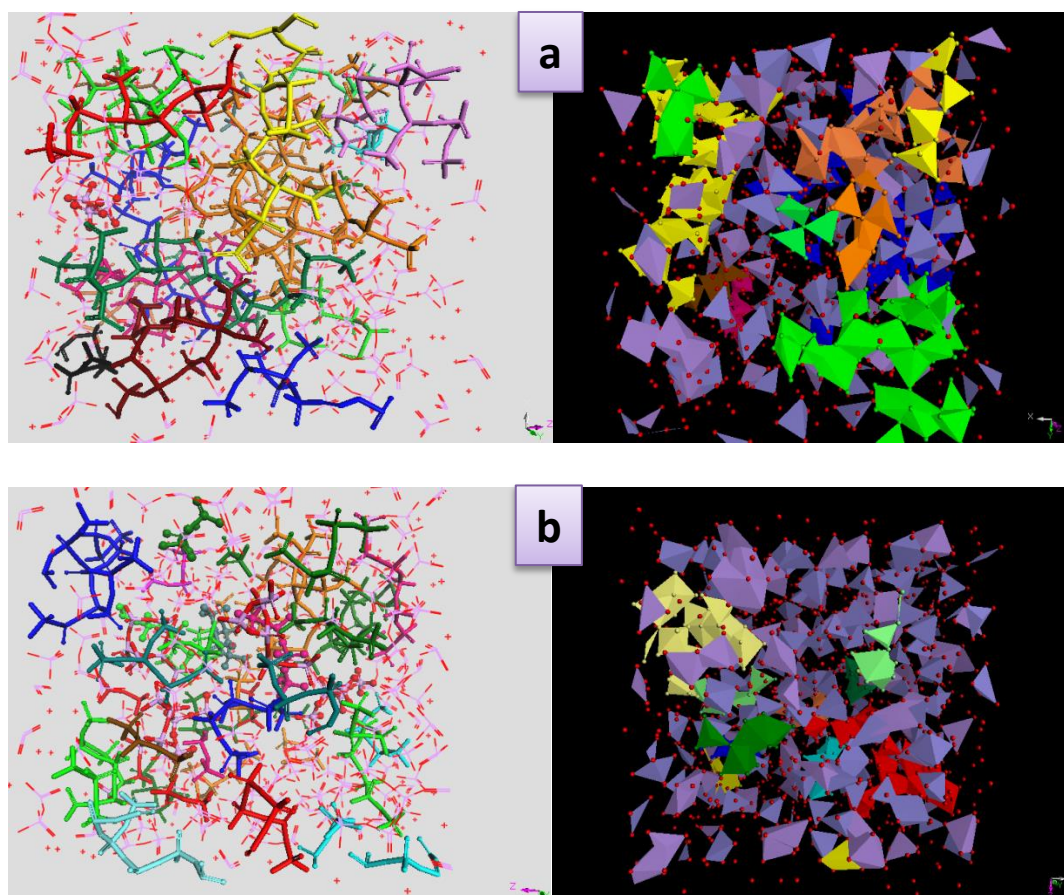
Cooling Mode	Coordination number							
	P-O	O-P	P-P	Fe ²⁺ -O	Fe ³⁺ -O	P-Fe ³⁺	P-Fe ²⁺	Fe - Fe
Air	4	1,18	1,33	5	4,10	1,65	1,32	3,42
Water	4	1,18	1,44	4,9	4,24	1,57	1,17	3,49
Splat	4	1,17	1,56	3,6	4,15	1,46	1,10	3,94
Roller	4	1,17	1,64	3,9	4,14	1,27	1,10	5,04



Εικόνα 6.14: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης P-P (CN_{P-P}) από το ρυθμό ψύξης της υάλου 0.40Fe₂O₃ 0.60P₂O₅.

Όπως είναι εμφανές στην εικόνα 6.14, υπάρχει μια σημαντική διαφοροποίηση του CN_{P-P} όσον αφορά στη μετάβαση από τους γρήγορους στους πιο αργούς ρυθμούς ψύξης. Ο αριθμός των γειτονικών ατόμων φωσφόρου μειώνεται και αυτό είναι μια ξεκάθαρη ένδειξη ότι το δικτύωμα της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ μετασχηματίζεται σε λιγότερο μετα- και περισσότερο πυρο-φωσφορικής στοιχειομετρίας δομή.

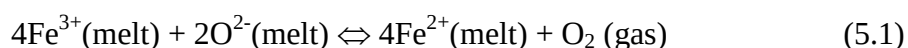
Αυτή η άποψη ενισχύεται και από το δομικά στιγμιότυπα της εικόνας 6.15 α και β, στις οποίες με έντονο χρώμα παρουσιάζονται οι φωσφορικές αλυσίδες P-O-P. Όπως είναι εμφανές από το δομικό στιγμιότυπο της υάλου που παρασκευάστηκε με ταχεία ψύξη (Roller) (Εικόνα 6.15.α) η δομή της υάλου κυριαρχείται από πλήθος φωσφορικών αλυσίδων P-O-P μεγάλου μήκους, οι οποίες στην υάλο η οποία παρασκευάστηκε με αργή ψύξη (Air) (Εικόνα 6.15.β) διαρρηγνύονται, δημιουργώντας μια δομή μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης.



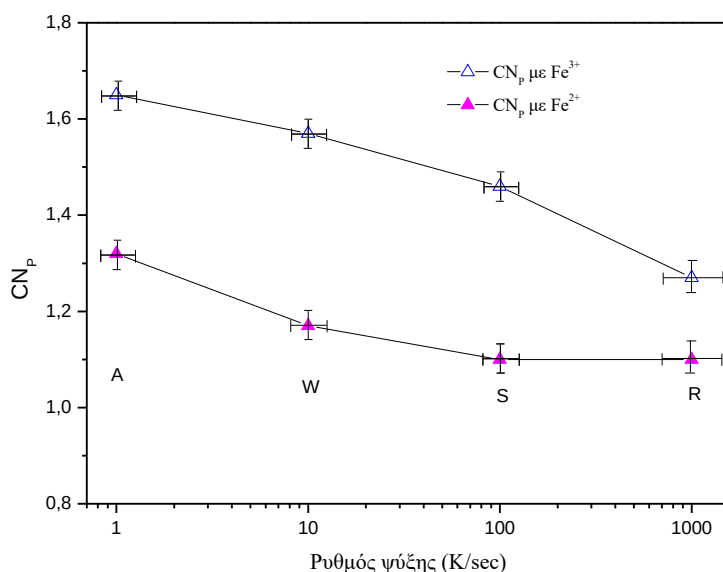
Εικόνα 6.15: Δομικά στιγμιότυπα των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ που ψύχθηκαν με Roller(a) και στον αέρα (Air)(b). Με έντονο χρώμα παρουσιάζονται οι φωσφορικές αλυσίδες P-O-P (αριστερά). Σε μια άλλη απεικόνιση (δεξιά), παρατηρούνται τα φωσφορικά τετράεδρα (μωβ) και η σύνδεσή τους με έντονο χρώμα.

Στην εικόνα 6.16 και στον πίνακα 6.12 δείχνεται η εξάρτηση και ο αριθμός σύνταξης των ατόμων φωσφόρου ως προς το σίδηρο (CN_P με Fe^{2+} και CN_P με Fe^{3+}) από το ρυθμό ψύξης της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$. Όπως φαίνεται, ο αριθμός

σύνταξης του φωσφόρου μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης σχεδόν παρόμοια για το Fe^{2+} και το Fe^{3+} . Είναι γνωστό από παλαιότερες μελέτες ότι η δομή της υάλου είναι πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές της συγκέντρωσης μεταξύ των 2 κατιόντων [151]. Συγκεκριμένα, καθώς στην ύαλο υπάρχουν δισθενή (Fe^{2+}) και τρισθενή (Fe^{3+}) κατιόντα σιδήρου, στην κατάσταση τήγματος υφίσταται η οξειδοαναγωγική αντίδραση

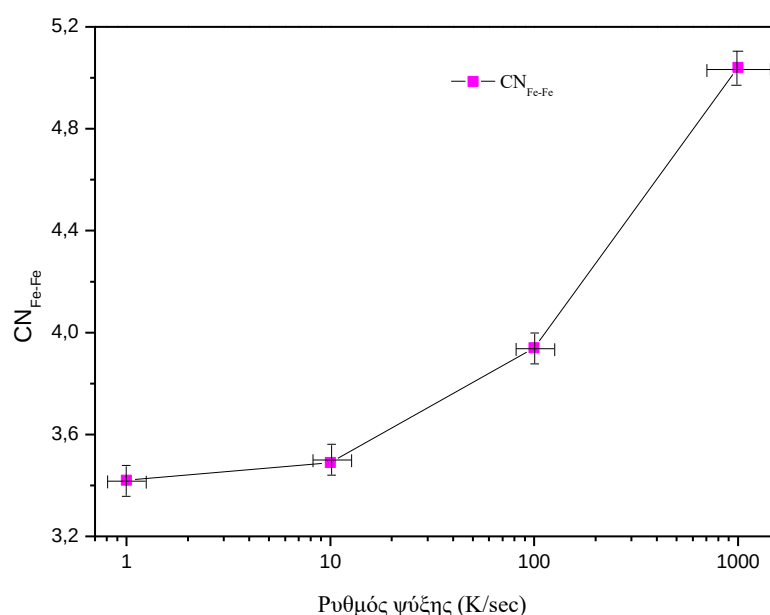


Η θερμοκρασία εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως θερμοκρασία τήξης, χρόνος τήξης, ατμόσφαιρα, είδος αρχικών πρώτων υλών, η παρουσία άλλων ενώσεων στο batch. Η τελική αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ προσδιορίζει και την τροποποίηση της σιδηρο-φωσφορικής δομής, καθώς ανάλογα του σθένους των κατιόντων αυτά μπορεί να δρουν ως υαλοσχηματιστές (κυρίως Fe^{3+}) ή υαλοτροποποιητές (κυρίως Fe^{2+}). Στη συγκεκριμένη, όμως μελέτη η επίδραση του λόγου $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ δε φαίνεται να είναι υπολογίσιμη, καθώς σύμφωνα με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer οι τέσσερις ύαλοι εμφανίζουν πολύ μικρές διαφοροποιήσεις όσον αφορά τη συγκέντρωση δισθενών και τρισθενών κατιόντων. Ιδιαίτερα για τις υάλους R(ψύξη με Roller) A(ψύξη στον αέρα), ο λόγος των $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ είναι ακριβώς ο ίδιος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον τρόπο παρασκευής των υάλων (ίδιο batch, ίδια θερμοκρασία τήξης και χρόνος τήξης). Επομένως οι οποιεσδήποτε παρατηρούμενες διαφορές αποδίδονται αποκλειστικά στην διαφορετική ταχύτητα ψύξης των τηγμάτων.



Εικόνα 6.16: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης P-Fe ($CN_{P-Fe^{2+}}$) και P-Fe ($CN_{P-Fe^{3+}}$) από το ρυθμό ψύξης της υάλου $0.40Fe_2O_3 \cdot 0.60P_2O_5$

Σύμφωνα λοιπόν με την τάση που εμφανίζουν οι αριθμοί σύνταξης $CN_{P-Fe^{2+}}$ και $CN_{P-Fe^{3+}}$ της εικόνας 6.16 είναι δυνατή η υπόθεση ότι η ταχύτητα ψύξης της υάλου $0.40 Fe_2O_3 \cdot 0.60 P_2O_5$ οδηγεί σε λιγότερο ομοιογενή κατανομή των τετραέδρων φωσφόρου/ τετραέδρων και οκταέδρων των κατιόντων σιδήρου, ως αποτέλεσμα της διάρρηξης των φωσφορικών αλυσίδων και των δομών Fe-O. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με την αντίστοιχη μεταβολή στον αριθμό σύνταξης CN_{P-P} . Η μεταβολή του $CN_{P-Fe^{3+}}$ αλλά και η απόλυτη τιμή του αριθμού σύνταξης με το ρυθμό ψύξης είναι σχετικά μεγαλύτερη απ' ότι από του $CN_{P-Fe^{2+}}$ που αποδίδεται στο γεγονός ότι ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) δρα κυρίως ως τροποποιητής των φωσφορικών τετραέδρων με πιθανότερο γείτονα ένα φώσφορο.



Εικόνα 6.17: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης CN_{Fe-Fe} για όλα τα κατιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} , από το ρυθμό ψύξης της υάλου 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5

Στην εικόνα 6.17 δείχνεται η εξάρτηση του αριθμού σύνταξης CN_{Fe-Fe} για όλα τα κατιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} , από το ρυθμό ψύξης της υάλου 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 . Παρατηρείται ότι με αύξηση του ρυθμού ψύξης ο CN_{Fe-Fe} αυξάνει σε μεγάλο βαθμό (από 3,42 για την ύαλο Α έως 5,0 για την ύαλο R), γεγονός που υποδηλώνει την ανάπτυξη σε μεγάλα τμήματα για όλα τα κατιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} του υαλώδους δικτυώματος ομοιοπολικών δεσμών Fe-O-Fe, δηλαδή δομών παρόμοιων με της κρυσταλλικής φάσης $Fe_3(P_2O_7)_2$. Αντίθετα, η αργή ψύξη της υάλου οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης της δομής των υάλων με αποτέλεσμα μια περισσότερο ομοιογενή διασπορά των κατιόντων σιδήρου που δρουν ως τροποποιητές δομής με αποτέλεσμα μικρότερο αριθμό σύνταξης CN_{Fe-Fe} .

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία αναλύθηκαν προηγουμένως και με τη συσχέτιση που πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια με τις προσομοιώσεις της Μοριακής Δυναμικής εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός των υάλων εξαρτάται σημαντικά από το ρυθμό ψύξης και οι δομικές διαφορές είναι εμφανείς.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο - ΥΑΛΟΙ 0.40 FeO/Fe₂O₃-0.60 P₂O₅
ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΚΑΙ
ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ**

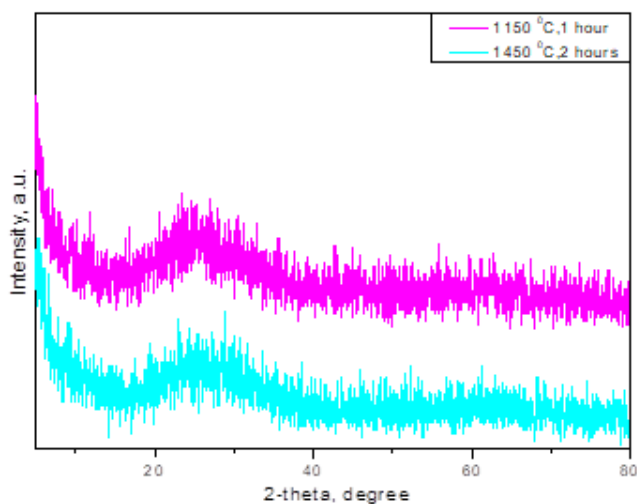
7.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια και λόγω της μη ικανότητας των βοριοπυριτικών υάλων να φιλοξενήσουν συγκεκριμένα πυρινικά απόβλητα, μια οικογένεια φωσφορικών υάλων σιδήρου αναπτύχθηκε σε αυτόν τον τομέα, με μεγάλη επιτυχία. Το ενδιαφέρον στράφηκε σε μια συγκεκριμένη σύσταση φωσφορικών υάλων, την $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ (mol). Ανεξάρτητα από την οξειδωτική κατάσταση στην αρχική σύσταση, η τελική ύαλος περιλαμβάνει κατιόντα δισθενούς (Fe(II)) και τρισθενούς (Fe(III)) σιδήρου. Ερευνητικά αποτελέσματα, μάλιστα, έχουν αποδείξει ότι το ποσοστό δισθενούς σιδήρου στην ύαλο, αυξάνει σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας τήξης, ενώ δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο φούρνο. Παράλληλα, μια αναγωγική ατμόσφαιρα ευνοεί την αύξηση του δισθενούς σιδήρου εις βάρος του τρισθενούς [148]. Ωστόσο, η αύξηση του δισθενούς σιδήρου, είτε με μεγαλύτερη θερμοκρασία ή σε αναγωγικές συνθήκες, αυξάνει την τάση της ύαλου για κρυστάλλωση [149]. Επιπλέον, παλαιότερες μελέτες με φασματοσκοπία XPS έχουν αποδείξει ότι το κλάσμα των οξυγόνων τα οποία περιέχονται στους δεσμούς -P-O-P- (γεφυρωμένα οξυγόνα) δεν αλλάζει σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού του δισθενούς σιδήρου, αποδεικνύοντας ότι τόσο το είδος του δεσμού -Fe(II)-O-P- όσο και το είδος του δεσμού -Fe(III)-O-P- δεσμού είναι εξίσου σημαντικά για την υαλώδη δομή [145]. Σε κάθε περίπτωση, δεδομένου ότι το τοπίο όσον αφορά στη δομική συμπεριφορά των ιόντων σιδήρου σε μία φωσφορική ύαλο δεν έχει ξεκαθαριστεί πλήρως, επιτάσσει την ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση. Γι αυτό και στο εν λόγω κεφάλαιο παρασκευάστηκε η ύαλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ σε διαφορετικές συνθήκες, επιχειρώντας να επιτευχθούν διαφορετικά ποσοστά δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Πρωτίστως πιστοποιήθηκε η υαλώδης κατάσταση του συστήματος μέσω περίθλασης ακτινών- X, ενώ παράλληλα εξετάστηκε η συμπεριφορά του σε θερμική επεξεργασία. Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε μια εκτενής ανάλυση των φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών των υάλων, μέσω φασματοσκοπιών Raman, υπερύθρου, άπω υπερύθρου και Mössbauer με στόχο την ταυτοποίηση των βασικών ταινιών των φασμάτων σε συγκεκριμένες δομικές μονάδες και περιβάλλοντα των κατιόντων της υαλώδους δομής. Παράλληλα, μελετήθηκε η πυκνότητα του συστήματος και η χημική του ανθεκτικότητα, ενώ

πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Μοριακής Δυναμικής προκειμένου να υπάρξει μια πιο σαφής δομική εικόνα της συμπεριφοράς των δύο υάλων.

7.2. Περίθλαση ακτινών- X

Και σε αυτό το κεφάλαιο αρχικά εξετάστηκε ο άμορφος χαρακτήρας της δομής των υάλων, για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτινών-Χ. Στην εικόνα 7.1 δείχνονται τα ακτινογραφήματα των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C .



Εικόνα 7.1: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτινών- X των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C.

Όπως είναι εμφανές και από την εικόνα, υπάρχει παντελής απουσία οξείων κορυφών ανάκλασης, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τον άμορφο χαρακτήρα των υλικών. Από την άλλη μεριά εμφανίζεται μια χαρακτηριστική ευρεία κατανομή αυξημένης έντασης στις 25° περίπου, η οποία χαρακτηρίζει τα υαλώδη υλικά.

7.3. Δομική Μελέτη του συστήματος 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ (mol)με διαφορετικό ποσοστό Fe²⁺ και Fe³⁺

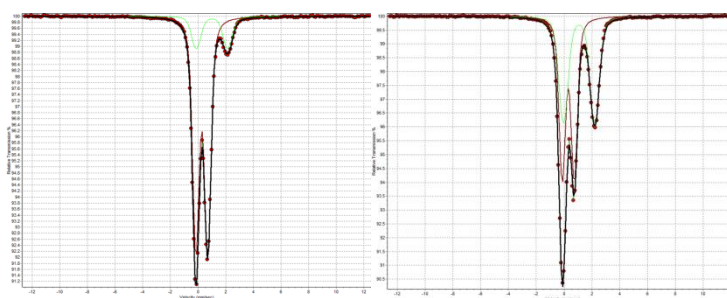
7.3.1. Στοιχειακή Ανάλυση XRF και Φασματοσκοπία Mössbauer

Για την ακριβή σύσταση των υάλων πραγματοποιήθηκε ανάλυση φθορισμού ακτίνων-X και προκειμένου να διερευνηθούν τα διαφορετικά ποσοστά δισθενούς και τριθενούς σιδήρου (Fe²⁺ και Fe³⁺), πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία Mössbauer. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1 που ακολουθεί:

Πίνακας 7.1: Ακριβείς συστάσεις των υάλων μετά την ανάλυση XRF και ακριβή ποσοστά ιόντων σιδήρου μετά τη φασματοσκοπία Mössbauer

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΣΤΑΣΗ (% mol)	ΑΝΑΛΥΣΗ XRF (% mol)		ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MOSSBAUER (%)	
		Fe	P	Fe ²⁺	Fe ³⁺
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ -1 hour,1150°C	0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	38,9	61,1	16	84
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ -2 hours,1450°C	0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	40,5	59,6	48	52

Παράλληλα, στην εικόνα 7.2 φαίνονται τα φάσματα Mössbauer των υάλων:



Εικόνα 7.2: Φάσματα Mössbauer της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour,1150°C. (αριστερά) και της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours,1450°C (δεξιά).

Στην εικόνα 7.2 παρουσιάζονται τα φάσματα Mössbauer των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour,1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours,1450°C που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση των φασμάτων Mössbauer έγινε με προσαρμογή ενός συνόλου θεωρητικών γραμμών, κάθε μια από

τις οποίες έχουν τη μορφή συνάρτησης Lorentz. Το κάθε φάσμα αναλύθηκε με δύο θεωρητικές συνιστώσες τετραπολικής διάσπασης για τα ιόντα τρισθενούς Fe(III) σιδήρου και μία για τα ιόντα δισθενούς Fe(II). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στα αποτελέσματα εμφανίζονται μόνο παραμαγνητικοί τρισθενείς και δισθενείς σίδηροι χωρίς την παρουσία άλλων συνεισφορών, όπως για παράδειγμα οξείδια του σιδήρου. Οι φασματικές γραμμές εμφανίζονται διαπλατισμένες πιθανότατα λόγω των διαφορετικών περιβαλλόντων που έχουν τα ιόντα σιδήρου στην ύαλο. Η κορυφή η οποία εμφανίζεται στα περίπου 2,1 mm/s αντιστοιχεί στο δισθενή σίδηρο Fe(II) και οι άλλες δύο κορυφές στα 0 mm/s και 0,6 mm/s αντιστοιχούν στον τρισθενή σίδηρο Fe(III). Οι παράμετροι Mössbauer των συνιστωσών που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για όλα τα φάσματα των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2. και περιλαμβάνουν την ισομερή ή χημική μετατόπιση (δ), την τετραπολική διάσπαση (Δ) και το σχετικό εμβαδόν απορρόφησης (A).

Πίνακας 7.2: Παράμετροι Mössbauer

Σύσταση			IS (δ) (mm/s)	QS(Δ) (mm/s)	Area (%)	Αντιστοίχιση
0.40	Fe ₂ O ₃	0.60	0,378	0,857	84,2	Fe(III)
P ₂ O ₅ ,1hour,1150			1,117	2,282	15,8	Fe(II)
0.40	Fe ₂ O ₃	0.60	0,406	0,869	52,4	Fe(III)
P ₂ O ₅ ,2hours,1450			1,188	2,248	47,6	Fe(II)

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στον πίνακα 7.2 πιστοποιούν ότι η ισομερής ή χημική μετατόπιση (δ) και η τετραπολική διάσπαση (Δ) δεν αλλάζουν αισθητά με τη μεταβολή του ποσοστού δισθενούς σιδήρου, αποδεικνύοντας ότι το περιβάλλον του σιδήρου σε μια συγκεκριμένη θέση είναι ανεξάρτητο από το περιεχόμενο δισθενούς σιδήρου στην ύαλο, γεγονός που συνάδει και με μελέτες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε παρόμοιες ανόργανες υάλους. Οι τιμές δ που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2, έχουν μέση τιμή 0,39 για τον τρισθενή σίδηρο και 1,1 για τον δισθενή, γεγονός που πιθανότατα αντιστοιχεί σε οκταεδρική σύνταξη και για τις δύο κατηγορίες ιόντων[4], [144], [146].

Φαίνεται πάντως, ότι όσο μεγαλώνει το ποσοστό του δισθενούς σιδήρου στην εικόνα 6.2 (δεξιά), η μία από τις θέσεις που καταλαμβάνει ο τρισθενής σίδηρος παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη, ενώ η δεύτερη μειώνεται. Αυτό είναι δυνατόν να σημαίνει ότι όσο η συγκέντρωση Fe(II) στο γυαλί αυξάνει, η περίσσεια ιόντων Fe (II) αντικαθιστά τα ιόντα Fe (III) στην περιοχή 1. Έτσι, η συνολική δομή του προκύπτοντος γυαλιού βασικά παραμένει η ίδια. Η άποψη αυτή έρχεται σε πλήρη συσχέτιση με παρόμοιες έρευνες φωσφορικών υάλων σιδήρου [149], αλλά και με αποτελέσματα παλαιότερων μελετών XPS για φωσφορικές υάλους σιδήρου, οι οποίες ισχυρίζονται ότι υάλοι με διαφορετικό ποσοστό ιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου είχαν παρόμοιο αριθμό γεφυρωμένων (P-O-P) και μη γεφυρωμένων (P-O-Fe-) οξυγόνων[33].

Το γεγονός ότι η κατανομή των ιόντων τρισθενούς σιδήρου στην περιοχή 2 δε μεταβάλλεται με την αύξηση του ποσοστού δισθενούς σιδήρου στην ύαλο αποδεικνύει πιθανώς ότι το γειτονικό περιβάλλον γύρω από τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου στη θέση 1 είναι πιο στρεβλωμένο απ' ότι στη θέση 2.

Οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης έχουν υπολογιστεί για τα ιόντα διθενούς 1,12- 1,2 mm/s και 0,38 και 0,41 mm/s για τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου και είναι συγκρίσιμα με δημοσιεύσεις στις οποίες το περιβάλλον σύνταξης Fe-O είναι οκταεδρικό [149], [194], [219]. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατανομή του τρισθενούς σιδήρου είναι αρκετά κοντά σε τιμές οι οποίες έχουν υπολογιστεί για ιόντα σιδήρου τα οποία βρίσκονται σε τετραεδρική σύνταξη (FePO₄), ~0,31 mm/s [194]. Επομένως, η παρουσία ιόντων σιδήρου σε τετραεδρική σύνταξη είναι επίσης πολύ πιθανή.

7.3.2. Προσδιορισμός λόγου O/P και απώλεια μάζας

Όπως και σε προηγούμενη παράγραφο (5.3.2) και εδώ με βάση τη στοιχειακή ανάλυση XRF και τη φασματοσκοπία Mössbauer θα πρέπει να προσδιοριστεί η σύσταση των υάλων με βάση το λόγο O/P. Για τον προσδιορισμό του λόγου O/P χρησιμοποιήθηκε η σχέση 5.1, ενώ τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7.3).

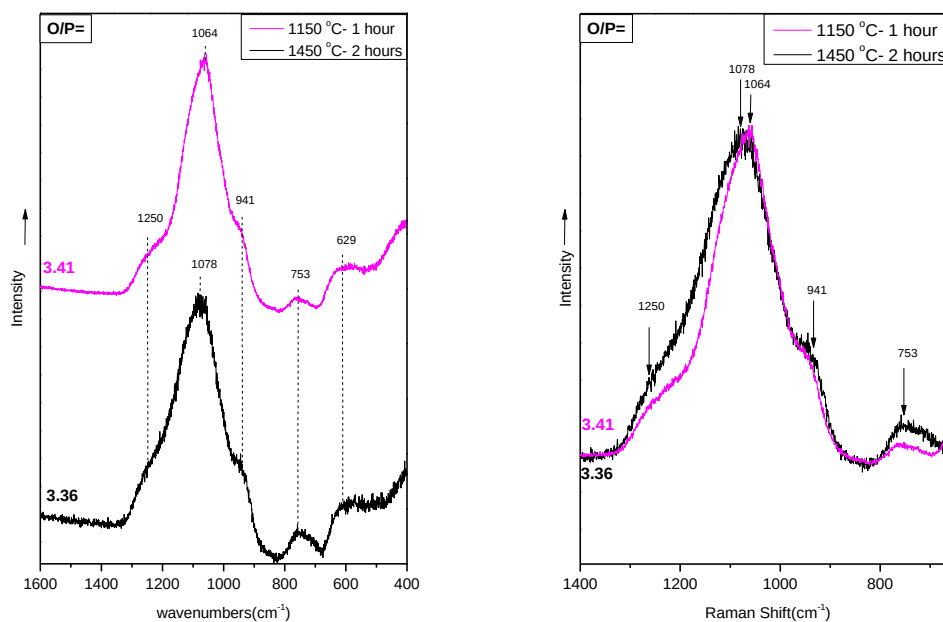
Παράλληλα, για τις δύο υάλους που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκε ζύγιση των χωνευτηρίων μαζί με τις πρώτες ύλες πριν και μαζί με την ύαλο μετά την έψηση, προκειμένου να υπολογιστεί η απώλεια μάζας. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 7.3 και έρχονται σε συμφωνία με το θεωρητικό πλαίσιο, αφού είναι απολύτως λογικό μια ύαλος που τήκεται στους 1150 °C για μία ώρα να χάνει λιγότερο ποσοστό μάζας (2%) σε σχέση με εκείνη η οποία παρέμεινε στο φούρνο για το διπλάσιο χρόνο- δηλαδή δύο ώρες και μάλιστα σε θερμοκρασία πολύ μεγαλύτερη (1450 °C (4%)).

Πίνακας 7.3: Λόγος O/P των υάλων που παρασκευάστηκαν και προσδιορισμός απώλειας μάζας

ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΣΥΣΤΑΣΗ (% mol)	ΛΟΓΟΣ O/P	ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ (%)
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 1 hour, 1150°C	0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	3,41	2
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 2 hours, 1450°C	0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅	3,36	4

7.3.3. Φάσματα Raman του συστήματος 40Fe₂O₃- 60P₂O₅ με διαφορετικό ποσοστό Fe²⁺ και Fe³⁺.

Στην εικόνα 7.3 παρατίθενται τα φάσματα Raman των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C .



Εικόνα 7.3: Φάσματα Raman των φωσφορικών υάλων σιδήρου με διαφορετικό ποσοστό $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ - 1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ - 2 hours, 1450°C) (αριστερά) και τα ίδια φάσματα τοποθετημένα μαζί για εντοπισμό των διαφορών τους. (δεξιά)

Όπως παρατηρείται, τα φάσματα της εικόνας δεν διαφέρουν παρά μόνο σε ελάχιστα σημεία. Ταυτόχρονα, οι κορυφές που παρατηρούνται εδώ είναι σχεδόν οι ίδιες με το φάσμα της υάλου με λόγο O/P 3,45, που αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 5, παράγραφος 5.3.3). Τα δύο φάσματα παρουσιάζουν μια μεγάλης έντασης κορυφή στους 1064 cm^{-1} για την ύαλο που παρασκευάστηκε στους 1150°C για μία ώρα και στους 1078 cm^{-1} για την ύαλο που παρασκευάστηκε στους 1450°C αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές και στις δύο περιπτώσεις αποδίδονται στις συμμετρικές δονήσεις $\nu_s(\text{PO})_3$ των μονάδων Q^1 [4], [154], [155], [157], [158], [209]. Στις ίδιες μονάδες οφείλεται και η κορυφή στους 753 cm^{-1} , αλλά λόγω των συμμετρικών εκτάσεων των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$ [4], [144], [151], [153], [155], [157], [158], [160], [161], [209]. Επίσης και τα δύο φάσματα παρουσιάζουν έναν ώμο στους 1250 cm^{-1} που αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_2^{-1})$ των μη γεφυρωμένων οξυγόνων των μονάδων Q^2 [4], [153]–[155]. Ακόμη και στα δύο φάσματα παρατηρείται ένας ακόμη ώμος στους 941 cm^{-1} , ο οποίος αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων Q^0 , $\nu_s(\text{PO}_4^{-3})$ [4], [144], [151], [153]–[155], [157], [159]–[167], [209], [158]. Επιπλέον και

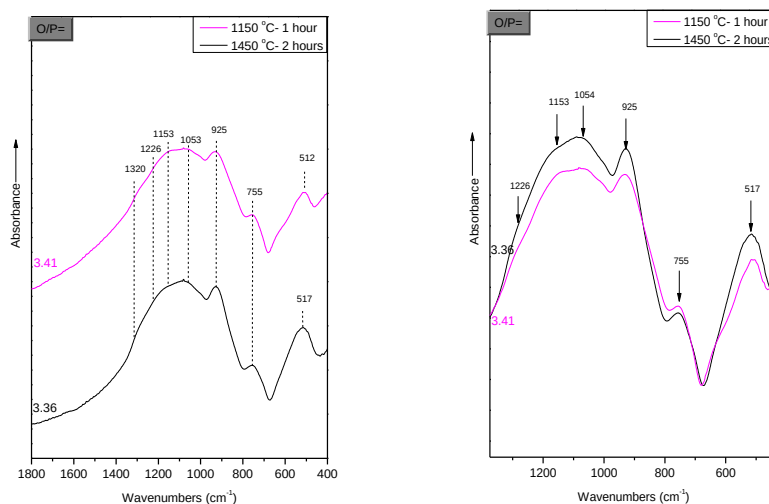
στα δύο φάσματα εμφανίζεται μια ταινία στους 629 cm^{-1} , η οποία είναι αποτέλεσμα των συμμετρικών εκτάσεων των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$ των γεφυρωμένων οξυγόνων [4], [155], [157], [159] που υπάρχουν στις φωσφορικές μονάδες Q^2 και συνδέουν τα τετράεδρα.

Παρόλο που τα φάσματα έχουν μεγάλη διαφοροποίηση όσον αφορά στα ποσοστά δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, το γεγονός αυτό δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη δομή τους, όπως δείχνει η φασματοσκοπία Raman.

Ωστόσο, μετά την τοποθέτηση των φασμάτων το ένα πάνω στο άλλο, παρατηρούνται κάποιες μικροδιαφορές, όπως φαίνεται στην εικόνα 7.3 (δεξιά). Δηλαδή παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση της κορυφής με τη μεγαλύτερη ένταση από τους 1064 cm^{-1} στους 1080 cm^{-1} , αλλά κυρίως μια μεγέθυνση του πλάτους της ίδιας κορυφής από την ύαλο που παρασκευάστηκε στους $1150\text{ }^\circ\text{C}$ για μία ώρα σε σχέση με την ύαλο που παρασκευάστηκε στους $1450\text{ }^\circ\text{C}$ για δύο ώρες, η οποία οφείλεται στην αύξηση του όμου στους 1250 cm^{-1} που αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_2^{-1})$ των μη γεφυρωμένων οξυγόνων των μονάδων Q^2 [4], [153]–[155]. Παράλληλα, φαίνεται ότι η ένταση της κορυφής στους 753 cm^{-1} με μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης και για περισσότερο χρόνο μέσα στο φούρνο αυξάνει. Θεωρητικά θα αναμενόταν ότι η παραπάνω θερμοκρασία και χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο ευνοεί την τροποποίηση του συστήματος, με περαιτέρω ανάπτυξη των πυροφωσφορικών ομάδων Q^1 , καθότι είναι γνωστό ότι τα ιόντα σιδήρου έχουν ισχυρή επίδραση αποπολυμερισμού στις φωσφορικές αλυσίδες, με αποτέλεσμα να μειώνουν τον αριθμό των γεφυρωμένων οξυγόνων (BO's) P-O-P που αποτελούν τη μετα-φωσφορική δομή σχηματίζοντας ισχυρότερους P-O-Fe δεσμούς, οι οποίοι συνδέουν τις πυρο- φωσφορικές ομάδες [158]. Ωστόσο φαίνεται ότι η ύαλος $0.40\text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{ P}_2\text{O}_5\text{-}1\text{ hour, }1150^\circ\text{C}$ έχει μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης. Παράλληλα, μια ακόμη διαφορά ανάμεσα στα δύο φάσματα αποτελεί και ο όμος, ο οποίος εμφανίζεται στους 941 cm^{-1} και αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων Q^0 , $\nu_s(\text{PO}_4^{-3})$ [4], [144], [151], [153]–[155], [157], [159]–[167], [209],[158] αυξάνεται ελαφρώς σε σχέση με το προηγούμενο φάσμα.

7.3.4 Φάσματα Υπερύθρου του συστήματος $40\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $60\text{P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+}

Στην εικόνα 7.4 (αριστερά) παρατίθενται τα φάσματα των υάλων του συστήματος $0.40 \text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+} , δηλαδή $0.40 \text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και $0.40 \text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C . Αρχικά παρατηρείται πως τα εν λόγω φάσματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα με το φάσμα της υάλου με λόγο O/P 3.45 της εικόνας 5.6 της παραγράφου 5.3.4 του 5^{ου} κεφαλαίου. Άλλωστε, εάν εξαιρεθεί το ότι τα δείγματα κατέχουν διαφορετικές συνθήκες θέρμανσης και παραμονής στο φούρνο, κατά τα άλλα πρόκειται για την ίδια σύσταση.



Εικόνα 7.4: Φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου με διαφορετικό ποσοστό $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($0.4\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $0.6\text{P}_2\text{O}_5$) (αριστερά) και τα ίδια φάσματα τοποθετημένα μαζί για εντοπισμό των διαφορών τους. (δεξιά)

Οι κορυφές των φασμάτων είναι χαρακτηριστικές για τις φωσφορικές υάλους σιδήρου, όπως μελετήθηκαν και στο 5^ο κεφάλαιο. Παρατηρείται αρχικά ότι οι ταινίες απορρόφησης αλληλεπικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό, σε σημείο που τα μέγιστα των κορυφών είναι σχεδόν δυσδιάκριτα. Με δυσκολία διακρίνονται στο φάσμα της υάλου με $\text{O/P}=3.36$ ένας ασθενής έντασης όμως στους 1320cm^{-1} που αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού P-O , $\nu_{\text{as}}(\text{P=O})$, των φωσφορικών μονάδων Q^3

[146], [164], [170]–[172]. Η απορρόφηση (ευρεία στις υψηλές συχνότητες) στους 1226 cm^{-1} οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των Q^2 φωσφορικών μονάδων, $\nu_{as}(\text{PO}_2^{-1})$ [146], [151], [164], [173], [179], [181]. Επίσης, η διακριτής έντασης κορυφή στους 925 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες εκτάσεις των γεφυρών $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ των Q^1 φωσφορικών δομικών μονάδων [146], [172]–[178], [180]. Στις ίδιες μονάδες οφείλονται και οι ταινίες στους 755 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται επίσης στις δονήσεις των γεφυρών, αλλά των συμμετρικών εκτάσεων, $\nu_s(\text{P-O-P})$ [164], [173], [177]–[180]. Επίσης, παρατηρείται μια ισχυρή έντασης ταινία στους 517 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος και πιο συγκεκριμένα στις δονήσεις κάμψης O-P-O [149], [164], [170]–[172], [176]–[178], [180], [181] ή πιθανότατα σε δονήσεις $(\text{PO}_4)^{3-}$ των απομονωμένων μονάδων Q^0 [171], [174], [183], [184]. Τέλος, η κορυφή στους 1055 cm^{-1} οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης $(\text{PO}_4)^{3-}$ των μονάδων Q^0 [150], [170], [177], [182]–[187].

Με σκοπό την καλύτερη απόδοση των παρατηρούμενων μεταβολών απορρόφησης στις δύο υάλους και ταυτοποίησης των ταινιών σε δονήσεις μονάδων του φωσφορικού πλέγματος των παραπάνω υάλων, τα φάσματα τοποθετήθηκαν το ένα πάνω στο άλλο (Εικόνα 7.4. δεξιά). Οι πιο σημαντικές διαφορές αφορούν τις ταινίες στους 1153 cm^{-1} και 925 cm^{-1} όπως και στις ταινίες 1054 cm^{-1} , και 517 cm^{-1} , που οι οποίες αποδίδονται σε απορροφήσεις των ομάδων Q^1 και μονάδων Q^0 . Επίσης, παρατηρείται η μείωση της απορρόφησης της ταινίας στους 1226 cm^{-1} με αύξηση του λόγου O/P, η οποία αποδίδεται σε μονάδες Q^3 .

Δηλαδή, οι φωσφορικές ομάδες Q^2 φαίνεται να έχουν υποστεί μια αύξηση με μείωση του λόγου O/P, όπως επίσης και οι πυρο-φωσφορικές ομάδες Q^1 και Q^0 . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συσχέτιση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman των υάλων, υποδεικνύοντας ότι η ύαλος με λόγο O/P 3.41, παρόλο που έμεινε για λιγότερο χρονικό διάστημα στο φούρνο και σε μικρότερη θερμοκρασία, εμφανίζει παραπάνω τροποποίηση του φωσφορικού δικτύωματος, δημιουργώντας μια σύσταση στην οποία κυριαρχούν οι πυρο-φωσφορικές ομάδες, ωστόσο οι ομάδες Q^2 και Q^0 είναι παρούσες [174], [182], [187], [189].

Ο αυξημένος σχετικός αριθμός των μονάδων Q^1 και Q^0 στην ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και ο μειωμένος αριθμός των μονάδων Q^2 , υποδεικνύει αυξημένο αριθμό μη γεφυρωμένων οξυγόνων, εξαιτίας του αποπολυμερισμού του υαλώδους δικτύωματος [177]. Στη δομή των υάλων, τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} πιστεύεται ότι συνδέονται σε ομάδες FeO_6 , οι οποίες δημιουργούν $(Fe_3O_{12})^{16-}$ συστάδες (clusters) τα οποία διασυνδέονται μέσω P_2O_7 ομάδες διαμέσου του δικτύου. Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη φασματοσκοπία Mössbauer τα ιόντα δισθενούς σιδήρου καταλαμβάνουν τις θέσεις οκταεδρικής σύνταξης και κάποια από τα ιόντα τρισθενούς οκταεδρική και στρεβλωμένη οκταεδρική ή τετραεδρική σύνταξη. Η γενική δομή μπορεί να οπτικοποιηθεί αποτελούμενη από φωσφορικά τετράεδρα PO_4 , τα οποία συνδέονται με πολύεδρα οξυγόνου που περιέχουν Fe^{2+} και Fe^{3+} σε ενδιάμεσες θέσεις και δρουν ως υαλοτροποποιητές στο υαλώδες δίκτυο [163].

Μάλιστα, σύμφωνα με τους Ray et al [149] τα ιόντα σιδήρου δεν λαμβάνουν μέρος στο πραγματικό υαλώδες δίκτυο και ίσως αυτή να είναι η αιτία έλλειψης κορυφών που αντιστοιχούν σε δονήσεις σιδήρου- οξυγόνου (Fe-O), εκτός από την ευρεία περιοχή κοντά στους $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ η οποία είναι πιθανό να είναι αποτέλεσμα υπέρθεσης διαφορετικών δονήσεων των PO_4 φωσφορικών ομάδων και κάποιων μικρότερων κορυφών Fe-O που επικαλύπτονται.

Στα φάσματα υπερύθρου επικρατεί, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μια πυρο-φωσφορική σύσταση Q^1 με ίχνη μετα-φωσφορικών Q^2 και ορθο-φωσφορικών μονάδων Q^0 . Δεν υπάρχουν σημαντικές αλλαγές, το οποίο αποδεικνύει ότι το πυρο-φωσφορικό υαλώδες δίκτυο δεν αλλάζει παρά ελάχιστα με αύξηση της θερμοκρασίας τήξης και του χρόνου παραμονής. Ωστόσο, σύμφωνα με την XRF ανάλυση, η σύσταση αλλάζει ελαφρώς για την ύαλο εκείνη που παρασκευάστηκε στους 1150 °C σε σχέση με εκείνη στους 1450 °C. Συνεπώς, ο λόγος O/P μειώνεται ελάχιστα από 3,41 σε 3,36 με αύξηση της θερμοκρασίας τήξης. Βασιζόμενοι στη στοιχειομετρία, θα έπρεπε να μην υπήρχε καμία διαφορά στα φωσφορικά τετράεδρα, αλλά τα φάσματα υπερύθρου και Raman υποδηλώνουν περεταίρω τροποποίηση που προκύπτει από δυσανάλογες αντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αναδιοργάνωσης του υαλώδους τήγματος.

Με άλλα λόγια, η αύξηση της συγκέντρωσης των Fe^{2+} ιόντων έχει ένα αποτέλεσμα στους μη γεφυρωμένους P-O-Fe δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των τερματικών μονάδων της πυροφωσφορικής σύστασης και των Fe^{2+} ιόντων. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός P-O-Fe δεσμών είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό μικρών πολώσεων (polaron) [153].

7.3.5. Φάσματα Άπω υπερύθρου του συστήματος 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 με διαφορετικό ποσοστό Fe^{2+} και Fe^{3+}

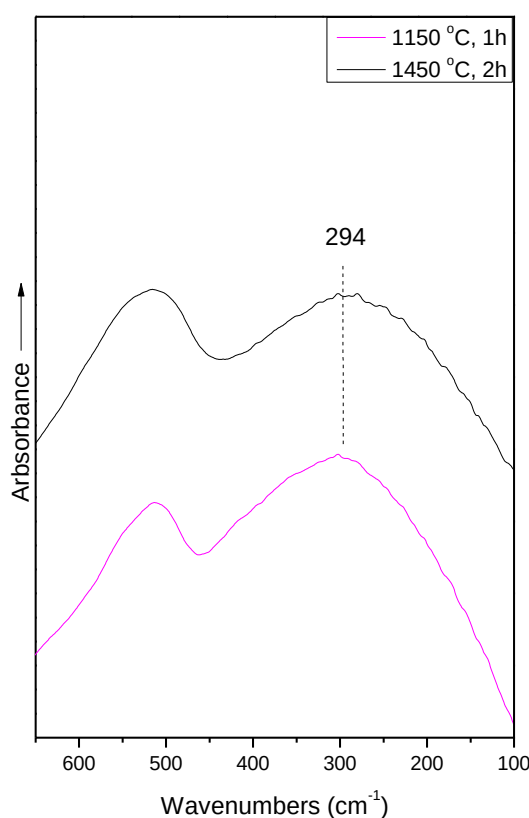
Μετά την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στις φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου η ανάλυση οδηγήθηκε σε ορισμένα συμπεράσματα όσον αφορά το υαλώδες δικτύωμα των φωσφορικών υάλων σιδήρου και την τροποποίηση με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης και χρόνο παραμονής στο φούρνο. Σε αναλογία με την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο κεφάλαιο 5 (παράγραφος 5.3.5) για τις αλληλεπιδράσεις του φωσφορικού πλέγματος και των κατιόντων σιδήρου, θα μελετηθούν εν συνεχεία τα φάσματα άπω υπερύθρου των δύο υάλων. Όπως αναφέρθηκε και στο 5^ο κεφάλαιο, μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους οι οποίες επηρεάζουν το σχηματισμό μιας υάλου είναι η ανάγκη των κατιόντων—τροποποιητών να δημιουργήσουν περιβάλλοντα συντονισμού με το κατάλληλο μέγεθος και πυκνότητα φορτίου.

Το ενδιαφέρον για τη δονητική φασματοσκοπία υάλων έχει επικεντρωθεί στη διερεύνηση τοπικών χαρακτηριστικών και στην ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων αυτών των χαμηλών συχνοτήτων, οι οποίες πιστεύεται ότι θα βοηθήσουν να κατανοηθούν φυσικές ιδιότητες όπως μοριακή και ιοντική διαδικασία μεταφοράς και χαλάρωσης και άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των υάλων.

Σχεδόν όλες οι μελέτες συνδέουν τις ταινίες του άπω υπερύθρου με τις δονητικές κινήσεις του κατιόντος σε θέσεις στο υαλώδες δίκτυωμα, απ' όπου αλληλεπιδρά με το ανιοντικό περιβάλλον με ηλεκτροστατικές δυνάμεις, όπως έχει περιγραφεί στο 5^ο κεφάλαιο. Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρθηκε ότι κάθε συγκεκριμένο κατιόν αλκαλίου έχει μια προτιμητέα γεωμετρία σύνταξης συμπεριλαμβανομένων των περιπτώσεων που ένα κατιόν καταλαμβάνει διαφορετικές θέσεις σύνταξης (CN)

στον ίδιο κρύσταλλο [196], [197]. Σημαντικό επίσης, δεδομένο είναι ότι ο αριθμός σύνταξης των κατιόντων σε υάλους και κρυστάλλους είναι παρόμοιος. Σε αυτή την παράγραφο θα επιχειρηθεί η διερεύνηση της εξάρτησης των φασματικών χαρακτηριστικών με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής και θα καθοριστεί εάν υπάρχει διαφοροποίηση στην ίδια ύαλο.

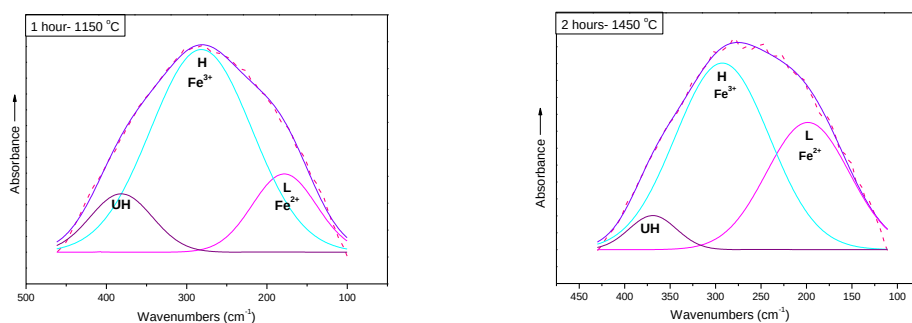
Βάσει της ευρείας κατανομής και ασυμμετρίας των ταινιών στο άπω υπέρυθρο των υάλων [82], επιχειρήθηκε και σε αυτό το κεφάλαιο ανάλυση σε συνιστώσες ταινίες. Στην εικόνα 7.5 παρουσιάζονται τα φάσματα άπω υπέρυθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου του συστήματος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C .



Εικόνα 7.5: Φάσματα άπω υπέρυθρου της ύαλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$, που παρασκευάστηκε στους 1150°C για μία ώρα και στους 1450°C για δύο ώρες.

Τα φάσματα των υάλων, έχουν αρχικά πάρα πολλές ομοιότητες με εκείνο της εικόνας 5.7 της παραγράφου 5.3.5 του 5^{ου} κεφαλαίου, με λόγο O/P=3.45. Αυτό είναι απολύτως λογικό, αφού επί της ουσίας πρόκειται για την ίδια ύαλο, μόνο που έχει παρασκευαστεί με διαφορετικές συνθήκες. Παρατηρείται, λοιπόν, μια ευρεία κατανομή απορρόφησης με μέγιστο στους $\sim 294\text{ cm}^{-1}$ και για τα δύο φάσματα, το οποίο μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις κατιόντων σιδήρου σε ένα κλωβό ο οποίος αποτελείται από άτομα οξυγόνου[201]. Η διαφορά με το φάσμα της υάλου της παραγράφου της εικόνας 5.7, όπως και μεταξύ των δύο φασμάτων που παρατηρούνται στην εικόνα 7.5 φαίνεται να είναι αποτέλεσμα των μεταβολών στις συστάσεις, ημιεύρη και συχνότητες των συνιστωσών ταινιών που αλληλεπικαλύπτονται κάτω από την ευρεία αυτή κατανομή απορρόφησης στα φάσματα. Είναι επομένως αναγκαία η ανάλυση των φασμάτων σε συνιστώσες ταινίες.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα φάσματα άπω υπερύθρου φωσφορικών υάλων αποτελούνται από τρεις συνιστώσες ταινίες. Για την ανάλυση των φασμάτων των φωσφορικών υάλων σιδήρου της Εικόνας 7.6 σε συνιστώσες ταινίες χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Fityk.Ink A, 0.9.8 με χρήση δύο τουλάχιστον συνιστωσών ταινιών με χαρακτηριστικά καμπυλών Gauss και με απόλυτη ελευθερία προσομοίωσης σε ένταση, πλάτος και συχνότητα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.6.



Εικόνα 7.6: Ανάλυση φασμάτων άπω υπερύθρου των φωσφορικών υάλων του συστήματος 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C σε συνιστώσες ταινίες.

Στην εικόνα 7.6 είναι σαφέστατα πιο ευδιάκριτες οι διαφορές των δύο φασμάτων. Αρχικά, θα πρέπει να τονιστεί ότι η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βάση

τη διεθνή βιβλιογραφία, η οποία καθορίζει την ύπαρξη τριών κορυφών στις φωσφορικές υάλους αυτής της σύστασης ($0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$) [200], [202]. Με βάση τα αποτελέσματα των Nelson και Exarhos [201], στα φάσματα αυτά διακρίνεται μια ταινία χαμηλής συχνότητας (Low), η οποία ανιχνεύεται στους $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$ και μια υψηλής συχνότητας (High) η οποία εμφανίζεται στους $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$. Οι ταινίες αυτές βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων [200]–[202] αποδίδονται στις παλινδρομικές κινήσεις (rattling motions) του κατιόντος του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) αντίστοιχα. Παράλληλα, σύμφωνα με τους Chang et al [200] και Pivac et al [202] σε φωσφορικές υάλους οι οποίες περιέχουν μεγάλο ποσοστό σιδήρου, όπως αυτή που μελετάται εδώ, προτείνεται η ύπαρξη μιας ακόμη ταινίας σε υψηλότερες συχνότητες (ultra high). Οι δύο προηγούμενες ταινίες αντιστοιχούν σε Fe^{2+} και Fe^{3+} των οποίων το περιβάλλον είναι οκταεδρικό, ενώ η νέα ταινία αντιστοιχεί σε τετραεδρική σύνταξη, που προκύπτει από μετασχηματισμό του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου.

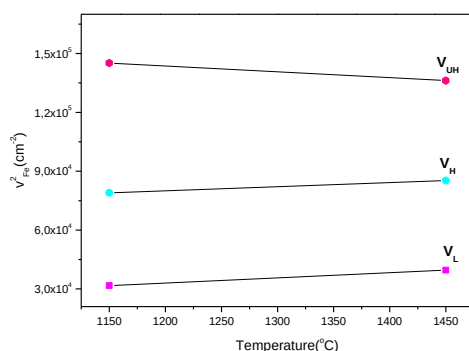
Με βάση αυτή την πρόταση, παρατηρείται από τα φάσματα της εικόνας 7.6, ότι στην περίπτωση της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C η ένταση της ταινίας που αντιστοιχεί στον Fe^{2+} (Low) είναι μικρή, ενώ η ένταση της ταινίας η οποία αντιστοιχεί στον Fe^{3+} ο οποίος βρίσκεται σε οκταεδρική σύνταξη είναι πάρα πολύ μεγάλη. Παράλληλα, ο Fe^{3+} ο οποίος βρίσκεται σε τετραεδρική σύνταξη (ταινία Ultra High) δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξημένη ένταση. Ωστόσο, όσον αφορά στην ανάλυση του φάσματος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C σε συνιστώσες ταινίες, παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη αύξηση της κορυφής της ταινίας Low, η οποία αντιστοιχεί στον Fe^{2+} . Η ταινία High φαίνεται να μειώνεται αισθητά και να μετατοπίζεται ελάχιστα και φαίνεται ότι το ίδιο συμβαίνει και με την ταινία Ultra High.

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε πλήρη συσχέτιση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη φασματοσκοπία Mössbauer και ενισχύουν την άποψη ότι η ταινία Low αντιστοιχεί σε Fe^{2+} και οι High και UltraHigh σε Fe^{3+} , καθώς στην πρώτη ύαλο που παρασκευάστηκε στους 1150°C για μία ώρα, τα ποσοστά του Fe^{2+} είναι μικρά (16%) σε σχέση με εκείνα του Fe^{3+} (84%). Κάτι τέτοιο είναι εμφανές και στην πρώτη ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο φάσμα άπω υπέρυθρου. Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα από την ανάλυση για τη δεύτερη ύαλο, εκείνη που παρασκευάστηκε

για δύο ώρες στους 1450 °C, επιδεικνύουν αύξηση του ποσοστού του Fe^{2+} και ταυτόχρονη μείωση των ποσοστών Fe^{3+} που βρίσκονται είτε σε οκταεδρική είτε σε τετραεδρική σύνταξη, γεγονός που ταυτίζεται με τη φασματοσκοπία Mössbauer, όπου το ποσοστό του Fe^{2+} ανέρχεται στο σχεδόν διπλάσιο ποσοστό (48%), ενώ του Fe^{3+} μειώνεται από 84% σε 52%.

Αρκετό ενδιαφέρον έχει η εξάρτηση του τετραγώνου της συχνότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στο φούρνο των δύο υάλων. Όπως αναφέρθηκε και στο 5^ο κεφάλαιο, η συχνότητα δόνησης των κατιόντων (ν) στις υάλους οξειδίων (ταινίες H, L και UH) έχει περιγραφεί [2.2] από την εξίσωση 5.8 για όλες τις δυνατές γεωμετρίες και αριθμούς σύνταξης των κατιόντων.

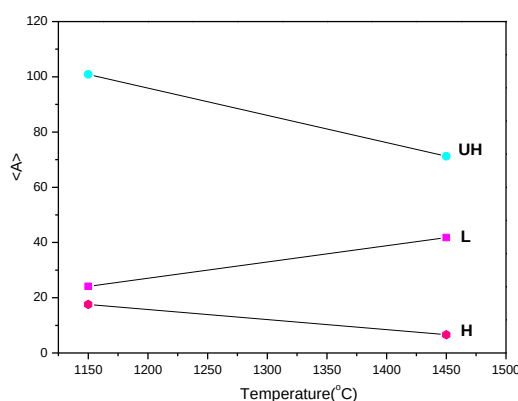
Υπενθυμίζεται ότι τα τετράγωνα των συχνοτήτων ν_L , ν_H και ν_{UH} , κάθε συνιστώσας ταινίας που παρουσιάζονται στην εικόνα 7.7. συνδέονται με το ενεργό φορτίο q_{eff} της αλληλεπίδρασης κατιόντων και θέσης.



Εικόνα 7.7: Εξάρτηση του ν^2 των συνιστωσών ταινιών του φάσματος των φωσφορικών υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C, από τη θερμοκρασία παρασκευής και το χρόνο παραμονής.

Τα δεδομένα της εικόνας 7.7, δείχνουν ότι τα τετράγωνα των συχνοτήτων των ταινιών ν_L και ν_H αυξάνουν, ενώ τα τετράγωνα της συχνότητας ν_{UH} μειώνεται, με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής του δείγματος στο φούρνο. Αυτά τα δεδομένα παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, ιδιαίτερα εάν ληφθεί υπόψη ότι η αύξηση του φορτίου της ανιοντικής θέσης θα επιφέρει αύξηση του ενεργού φορτίου q_{eff} που συνδέεται με αύξηση της συγκέντρωσης των πυρο- και ορθο- φωσφορικών μονάδων. Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των φασματοσκοπιών

Raman και μέσου υπερύθρου που προηγήθηκαν, υπάρχει σχετική συμφωνία των αποτελεσμάτων. Δηλαδή, στην ύαλο η $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C φαίνεται ότι η τροποποίηση του φωσφορικού δικτυώματος είναι μεγαλύτερη και λαμβάνει χώρα ανακατάταξη των δομικών μονάδων, με μειωμένες μονάδες Q^2 και ταυτόχρονη αύξηση των μονάδων Q^1 και Q^0 . Βάσει αυτής της σύνδεσης, φαίνεται να δικαιολογείται η διαφαινόμενη αύξηση του ενεργού φορτίου q^{eff} . Πάντως, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τόσο η αύξηση του τετραγώνου των συχνοτήτων ν_L και ν_H , όσο και η μείωση του τετραγώνου της συχνότητας ν_{UH} είναι μικρού ποσοστού, όπως άλλωστε παρατηρήθηκε και από τις φασματοσκοπίες Raman και μέσου υπερύθρου.



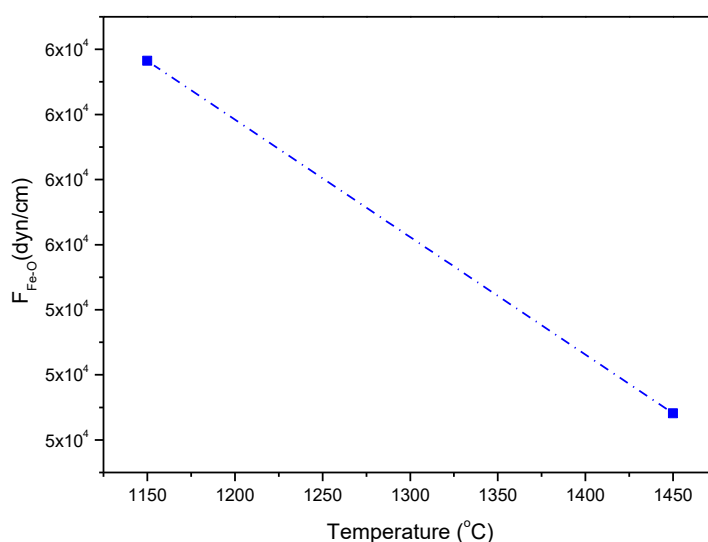
Εικόνα 7.8: Εξάρτηση της ολοκληρωμένης έντασης απορρόφησης $\langle A \rangle$ για κάθε συνιστώσα ταινία L, H και UH από την σύσταση των φωσφορικών υάλων σιδήρου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C . Η $\langle A \rangle$ για κάθε ταινία κανονικοποιήθηκε ως προς τη συνολική επιφάνεια της απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Η εξάρτηση του λόγου $\langle A \rangle_{\text{band}} / \langle A \rangle_{\text{total}}$ για κάθε συνιστώσα παρουσιάζει επίσης μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα ο λόγος $\langle A \rangle_L / \langle A \rangle_{\text{total}}$ φαίνεται να αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στο φούρνο, ενώ οι λόγοι $\langle A \rangle_H / \langle A \rangle_{\text{total}}$ και $\langle A \rangle_{UH} / \langle A \rangle_{\text{total}}$ μειώνονται. Αυτή η συμπεριφορά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οφείλεται στην αύξηση του Fe^{2+} και την ταυτόχρονη μείωση του Fe^{3+} στην ύαλο. Οι λόγοι αυτοί των ολοκληρωμένων εντάσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να υπολογιστεί η ενεργή συχνότητα δόνησης ν_{eff} που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη σειρά της για να περιγράψει την συνολική συμπεριφορά του ενεργού φορτίου q_{eff} των αλληλεπιδράσεων του συνόλου

των κατιόντων με τις ανιοντικές θέσεις. Ο υπολογισμός της v_{eff} περιγράφεται αμέσως παρακάτω και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ισχύος των δεσμών Fe-O, που είναι ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει ιδιότητες των υάλων όπως την T_g , την χημική σταθερότητα αλλά και την πυκνότητα.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, χρησιμοποιώντας τρεις πλεγματικές θέσεις για τα κατιόντα σιδήρου, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η ισχύς του δεσμού μέσω της σταθεράς δύναμης επαναφοράς $F_{\text{Fe-O}}$. Ο μέσος όρος και εδώ, υπολογίζεται από την σχέση 5.11:

$$F_{\text{Fe-O}} = 4\pi^2 c^2 \mu (v_{\text{eff}})^2 \quad (5.11)$$



Εικόνα 7.9: Εξάρτηση της ενεργής σταθεράς δύναμης $F_{\text{Fe-O}}$ από την σύσταση των φωσφορικών υάλων σιδήρου 40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C

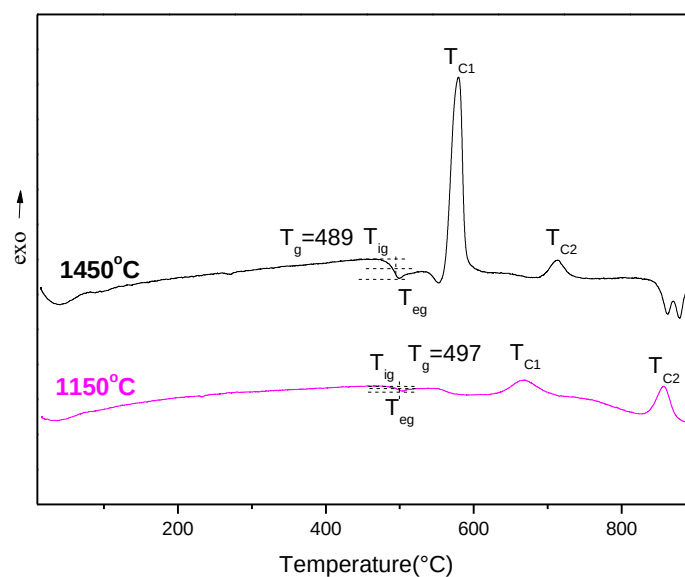
Στην εικόνα 7.9, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η επίδραση των συνθηκών παρασκευής των υάλων στην σταθερά δύναμη επαναφοράς $F_{\text{Fe-O}}$. Όπως είναι εμφανές, η $F_{\text{Fe-O}}$ φαίνεται να σημειώνει μείωση με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στο φούρνο. Συνεπώς είναι χαρακτηριστική η μείωση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων και αυτό έρχεται σε αντίθεση με το τετράγωνο της συχνότητας που αναλύθηκε προηγουμένως. Η εξήγηση σχετίζεται με το γεγονός ότι ενώ η ισχύς των αλληλεπιδράσεων αυξάνει και για τον Fe^{2+} και για τον Fe^{3+} με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου τήξης των υάλων, η παράλληλη μέγιστη αύξηση του

αριθμού των ταλαντωτών Fe^{2+} ουσιαστικά μειώνει τη συνολική ισχύ των αλληλεπιδράσεων όπως εκφράζεται από τη $F_{\text{Fe-O}}$ στο διάγραμμα 7.9. Η διαπίστωση αυτή έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman όπου η μείωση του βαθμού τροποποίησης με αύξηση της θερμοκρασίας και χρόνου τήξης (ύαλος 1450°C) μειώνει τον αριθμό των μικρών αλυσίδων P-O-P και γγτο, ortho μονάδων με συνέπεια μείωση της μέσης τιμής της $F_{\text{Fe-O}}$.

7.4. Φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C

7.4.1 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης των υάλων $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2hours, 1450°C

Στην εικόνα 7.10 παρατίθενται οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των φωσφορικών υάλων $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C . Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, οι καμπύλες DTA των υάλων παρουσιάζουν κορυφές που αποδίδονται: α) σε κρυστάλλωση – T_{C1} / T_{C2} , (εξώθερμη κορυφή υψηλής έντασης) και β) στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης – T_g (απότομη μείωση, σκαλοπάτι στην καμπύλη). Καθώς η υαλώδης μετάβαση αποτελεί μια προοδευτική μεταβολή, χαρακτηρίζεται από τρεις θερμοκρασίες (Εικόνα 7.10), όπου η θερμοκρασία T_{ig} δίνεται από την τομή όπως φαίνεται στην εικόνα της κλίσης της καμπύλης στο σημείο όπου αλλάζει η καμπυλότητα με τον επάνω οριζόντιο ασύμπτωτο άξονα, η θερμοκρασία T_{eg} είναι αντίστοιχη της T_{ig} και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g βρίσκεται στο μέσο της καμπύλης [220].



Εικόνα 7.10: Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των φωσφορικών υάλων σιδήρου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C.

Τα δεδομένα της εικόνας 7.10 παρουσιάζονται αριθμητικά στον πίνακα 7.4 που ακολουθεί, δηλαδή η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης (T_{C1} / T_{C2}) των δύο υάλων.

Πίνακας 7.4: Θερμοκρασίες T_g (°C) και T_C (°C) των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C

Σύσταση Υάλου	Λόγος O/P	T_g (°C)	T_{C1} (°C)	T_{C2} (°C)
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ -1 hour, 1150°C	3,41	497	578	713
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ -2 hours, 1450°C	3,36	489	667	855

Στους $\approx 500^\circ\text{C}$ παρουσιάζεται το ενδόθερμο φαινόμενο που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και ακολουθείται από δύο εξώθερμες κορυφές στους $\approx 600^\circ\text{C}$ και $\approx 750^\circ\text{C}$ που αποδίδονται σε κρυστάλλωση (T_{C1} και T_{C2}). Οι εξώθερμες κορυφές αυτές οφείλονται στον σχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων Fe₃(P₂O₇)₂ και Fe₄(P₂O₇)₃ αντίστοιχα[4]. Σύμφωνα με τους Mogus-Milankovic et al [4], [144] οι θερμικά κατεργασμένες ύαλοι 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ στη

θερμοκρασία T_{C1} εμφανίζουν κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση $Fe_3(P_2O_7)_2$. Οι κορυφές περίθλασης της κατεργασίας στη θερμοκρασία T_{C1} αποκαλύπτουν σχετικά υψηλή ποσότητα υαλώδους φάσης, ενώ στην T_{C2} , είναι πιο σαφείς περιέχοντας έναν μεγαλύτερο αριθμό κρυσταλλικών φάσεων.

Όπως είναι εμφανές από την εικόνα 7.10, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της θερμοκρασίας τήξης και του χρόνου παραμονής στο φούρνο, δηλαδή με αύξηση του ποσοστού Fe^{2+} στην ύαλο. Παρόλο που δεν υπάρχουν σημαντικές αλλαγές στα διαγράμματα DTA των δύο δειγμάτων της ύαλου, οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης σε αυτή μετατοπίζονται ελαφρώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παρασκευής της ύαλου. Πιο αναλυτικά, όσον αφορά στην T_{C1} , η οποία αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση $Fe_3(P_2O_7)_2$, υπάρχει μια μετατόπιση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (από $578\text{ }^{\circ}C$ σε $667^{\circ}C$), καθώς και η εμφάνιση μεγαλύτερης έντασης. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι η γενική τάση για κρυστάλλωση της φάσης $Fe_3(P_2O_7)_2$ για την ύαλο αυξάνει με την αύξηση του περιεχομένου Fe^{2+} . Παράλληλα η κορυφή T_{C2} που αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση της $Fe_4(P_2O_7)_3$ μετατοπίστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες (από $713\text{ }^{\circ}C$ σε $855^{\circ}C$) όταν η θερμοκρασία τήξης αυξήθηκε από $1150\text{ }^{\circ}C$ σε $1450\text{ }^{\circ}C$.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες σχηματίζονται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($\sim 500\text{ }^{\circ}C$) ως τη θερμοκρασία liquidus ($\sim 840\text{ }^{\circ}C$) είναι η πυροφωσφορική δισθενούς-τριθενούς σιδήρου $Fe_3(P_2O_7)_2$ και η πυροφωσφορική τριθενούς σιδήρου $Fe_4(P_2O_7)_3$. Αυτή η συμπεριφορά κρυστάλλωσης είναι ενδεικτική της ύπαρξης βασικών μονάδων στην ύαλο, των πυροφωσφορικών, έχοντας ως βάση το γεγονός ότι η υαλώδης δομή συχνά θεωρείται πρόδρομος της θερμοδυναμικής σταθερής κρυσταλλικής δομής στην οποία θα καταλήξει σε άπειρο χρόνο [1], [14], [33], [148], [151].

Η κρυσταλλική φάση $Fe_4(P_2O_7)_3$ περιέχει μόνο ιόντα Fe^{3+} , επομένως η ποσότητα της φάσης αυτής είναι λογικό να εμφανίζεται μειωμένη στην ύαλο $0.40\text{ }Fe_2O_3\text{ }0.60\text{ }P_2O_5\text{-2 hours, }1450^{\circ}C$ που παρασκευάστηκε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (υπολογίστηκε από τα δεδομένα Mössbauer ότι το

κλάσμα ιόντων Fe^{3+} μειώνεται). Η αναλογία $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ κατιόντων στην κρυσταλλική ένωση $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ είναι 1:2, έτσι μία ύαλος η οποία περιέχει ένα ποσοστό Fe^{2+} μεγαλύτερο από $\geq 33\%$ θα έχει ελάχιστα ή καθόλου κατιόντα Fe^{3+} ώστε αυτά να οδηγηθούν στην κρυσταλλική ένωση $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (δεύτερη κορυφή στο DTA). Υποτίθεται ότι ενδεχομένως όλη η ποσότητα $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ κρυσταλλώνει εξ ολοκλήρου (πρώτη κορυφή στο DTA) [151]. Η μείωση της δεύτερης κορυφής κρυστάλλωσης ($\text{T}_{\text{C}2}$) της ύαλου η οποία τήκεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία είναι συνεπής με το ποσοστό δισθενούς σιδήρου πάνω από 35%, από αυτή την άποψη (το ποσοστό του δισθενούς σύμφωνα με τη φασματοσκοπία Mossbauer είναι 16% για την ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 48% για την ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C)

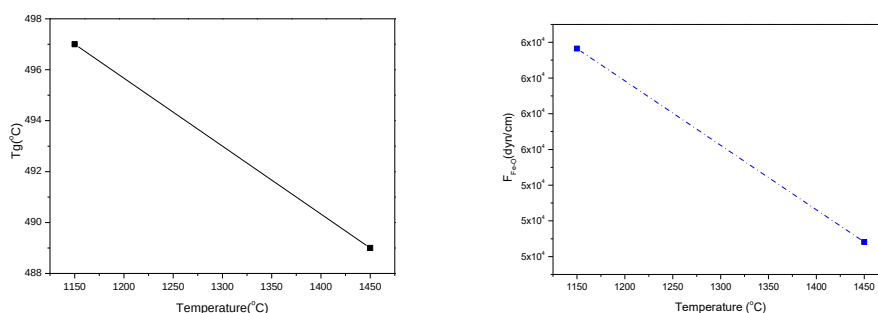
Επίσης, η μείωση της T_g (Πίνακας 7.4) αποδεικνύει ότι η τάση κρυστάλλωσης για την ύαλο αυξάνεται με την αύξηση του περιεχομένου Fe^{2+} . Η αύξηση του ύψους κορυφής με αυξανόμενη θερμοκρασία τήξης (ή Fe^{2+}) για την πρώτη κορυφή κρυστάλλωσης είναι σύμφωνη με αυτή την κορυφή που οφείλεται στην ένωση $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ που περιέχει ένα Fe^{2+} και δύο ιόντα Fe^{3+} [33].

Με βάση την ανάλυση των φασματοσκοπικών τεχνικών που προηγήθηκε, φαίνεται ότι η πιο σημαντική μεταβολή όσον αφορά στην υαλώδη δομή είναι η αύξηση των πυροφωσφορικών μονάδων, αλλά και των ορθοφωσφορικών τετραέδρων, ενώ ταυτόχρονα ένα τμήμα των μεταφωσφορικών αλυσίδων διαρρηγνύεται με τη δημιουργία περισσότερων τερματικών μονάδων $(\text{P}\ddot{\text{O}}\text{O}_3)^{2-}$ ή $(\text{PO}_4)^{2-}$. Όπως δε αναφέρθηκε, γενικά δεν διαπιστώνονται σημαντικές διαφορές, στην αύξηση του ποσοστού του Fe^{2+} . Ενδεχομένως η αύξηση των ιόντων Fe^{2+} ο οποίος δρα ως τροποποιητής στη δομή να οδηγεί το υαλώδες δίκτυο στο σχηματισμό ισχυρών δεσμών $\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$ οι οποίοι σχηματίζονται στις πυρο-φωσφορικές μονάδες $\text{P}-\text{O}\cdots\text{Fe}^{2+}$ και τερματικές $(\text{PO}_4)^{2-}$ ομάδες. Ο μηχανισμός της τροποποίησης οδηγεί σε ισχυρότερο δικτύωμα με μεγαλύτερη πυκνότητα στην πιθανότητα ισχυρότερης αλληλεπίδρασης $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^-$.

Σύμφωνα με τους Zhang et al [209] υπέρψυκτα υγρά που έχουν μικρότερη τιμή O/P από άλλα, έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα ενάντια στην κρυστάλλωση.

Στην περίπτωση των υάλων που εξετάζονται εδώ ο λόγος O/P μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας παρασκευής της υάλου.

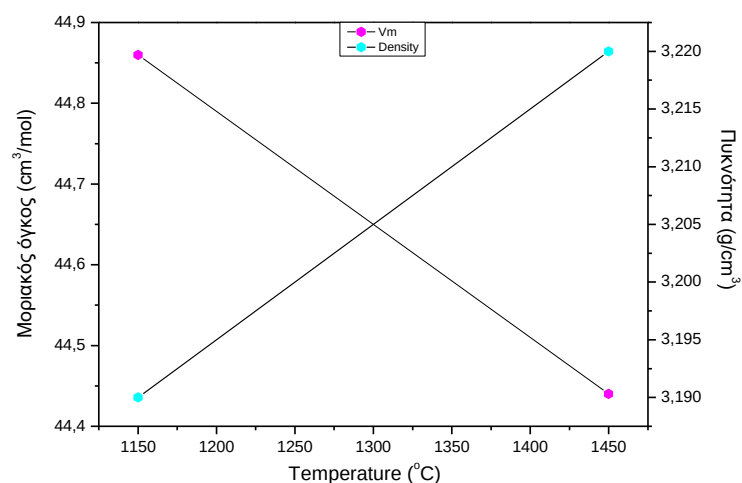
Η ποσοτικοποίηση της μεταβολής στη σταθερά δύναμης F_{Fe-O} , μπορεί να εξαχθεί απευθείας από τα δεδομένα της φασματοσκοπίας άπω υπερύθρου που αναλύθηκαν προηγουμένως (Παράγραφος 7.3.5). Όπως δείχνεται στην εικόνα 7.11 (δεξιά) η F_{Fe-O} στο σύνολό της λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή στην υάλο που παρασκευάστηκε στους 1150°C (δηλαδή με περισσότερο ποσοστό Fe^{2+}) γεγονός που οδηγεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε μεγαλύτερες τιμές T_g . Η υπόθεση αυτή φαίνεται ότι επαληθεύεται όπως φαίνεται στην εικόνα 7.11(αριστερά) όπου παρατηρείται μια μείωση της T_g καθώς ο χρόνος και η θερμοκρασία της υάλου αυξάνουν όπως και ο αριθμός των κατιόντων Fe^{3+} .



Εικόνα 7.11: (Αριστερά): Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C) των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 2 hours, 1450°C. (Δεξιά): Εξάρτηση της ενεργής σταθεράς δύναμης F_{Fe-O} από την σύσταση των φωσφορικών υάλων σιδήρου 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 2 hours, 1450°C

7.4.2 Πυκνότητα και Μοριακός όγκος των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C

Στην εικόνα 7.12 παρουσιάζεται η πυκνότητα και ο μοριακός όγκος των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C σε εξάρτηση με τη θερμοκρασία παρασκευής των υάλων. Στη συνέχεια παρατίθεται ο πίνακας στον οποίο αναγράφονται οι μετρήσιμες και υπολογισμένες τιμές της πυκνότητας και μοριακού όγκου αντίστοιχα (Πίνακας 7.5)



Εικόνα 7.12: Εξάρτηση του μοριακού όγκου και της πυκνότητας των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅- 1 hour,1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours,1450°C από τη θερμοκρασία παρασκευής τους

Πίνακας 7.5: Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 1 hour,1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours,1450°C

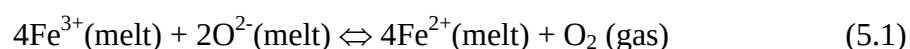
Δείγμα	Πυκνότητα	Μοριακός Όγκος
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ – 1 hour,1150°C	3,19	44,86
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 2 hours,1450°C	3,22	44,44

Όπως είναι εμφανές από την εικόνα 7.12 και τις ενδείξεις του πίνακα 7.5, φαίνεται πως η πυκνότητα της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours,1450°C, η οποία παρασκευάστηκε στους 1450 °C για δύο ώρες είναι μεγαλύτερη από της αντίστοιχης 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1hour,1150°C η οποία παρασκευάστηκε για μία ώρα στους 1150°C. Οι μοριακοί όγκοι συμπεριφέρονται αντίθετα. Ωστόσο, θα πρέπει να τονιστεί ότι οι διαφορές είναι πάρα πολύ μικρές.

Οι ύαλοι αυτές έχουν την ίδια σύσταση αρχικών πρώτων υλών. Ωστόσο, υπάρχει ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει πιθανώς πολλές από τις ιδιότητές τους. Αρχικά, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι οι αρχικές πρώτες ύλες περιελάμβαναν μόνο τρισθενή σίδηρο, για την ακρίβεια το αντιδραστήριο που

χρησιμοποιήθηκε ήταν Fe_2O_3 , όμως στην τελική ύαλο παρατηρείται και ποσοστό δισθενούς σιδήρου που προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία Mössbauer. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ύαλος η οποία παρασκευάστηκε στους 1150°C κατέχει ποσοστό 16% δισθενούς (Fe^{2+}) και 84% τρισθενούς (Fe^{3+}) σιδήρου, ενώ στην ύαλο που παρασκευάστηκε στους 1450°C , το ποσοστό του δισθενούς (48%) σιδήρου αυξάνει εις βάρος του τρισθενή (52%).

Σύμφωνα με τους Santic et al [318] και Fang et al [151] αυτή η μικρή αύξηση της πυκνότητας στην ύαλο που παρασκευάστηκε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία οφείλεται στην αντιστρεπτή αντίδραση που αναφέρθηκε στο 5^ο κεφάλαιο:



Δηλαδή, η αύξηση της πυκνότητας σχετίζεται με τη μείωση των οξυγόνων της αντίδρασης. Εφόσον τα οξυγόνα αποτελούν τον πιο σημαντικό «συνεισφέροντα» στον όγκο των οξυγόνων των πολυέδρων στο υαλώδες δίκτυο, είναι λογικό ο μοριακός όγκος να μειώνεται και η πυκνότητα να αυξάνεται, όταν το ποσοστό των οξυγόνων της ύαλου μειώνεται. Ομοίως, οι Reis et al [153] παρατήρησαν μια μικρή αύξηση της πυκνότητας, υποστηρίζοντας ότι με αύξηση του ποσοστού του δισθενούς σιδήρου πιθανότατα οι φωσφορικές μονάδες να «συσκευάζονται» πιο πυκνά.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman του παρόντος κεφαλαίου υποδεικνύουν ότι η δομή των υάλων $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C είναι κατά κύριο λόγο και στις δύο περιπτώσεις πυρο-φωσφορική, αποτελούμενη από δομικές μονάδες Q^1 , με παρουσία, όμως μονάδων Q^2 και Q^0 . Η αύξηση του ποσοστού του δισθενούς σιδήρου αποδεικνύει ότι δεν υπάρχουν, παρά μόνο ελάχιστες διαφορές στα δύο φάσματα. Παρόλα αυτά, φαίνεται ότι η αύξηση των ιόντων δισθενούς σιδήρου ενδυναμώνει το υαλώδες δίκτυο και επακόλουθα πιθανόν ενισχύει το σχηματισμό ισχυρών P–O–Fe δεσμών οι οποίοι συνδέουν τις διασταυρώσεις των πυρο-φωσφορικών μονάδων. Βάσει αυτής της πρότασης, η αύξηση της πυκνότητας είναι λογική.

Όπως έχει αναφερθεί [331] οι Q^2 θέσεις σε μια ύαλο είναι πολύ πιο ευαίσθητες στην υδρόλυση και η χημική ανθεκτικότητα βελτιώνεται όταν η σύσταση τροποποιείται ώστε να μειωθεί η δυσαναλογία, δηλαδή να μειωθεί η συγκέντρωση

των μονάδων Q^2 . Ομοίως, με την αύξηση της θερμοκρασίας τήξης, τα ιόντα Fe^{2+} ενισχύουν τη δομική πολυπλοκότητα της Q^1 δομής και καταστέλλουν την περίσσεια των Q^2 θέσεων στη φωσφορική ύαλο σιδήρου. Με άλλα λόγια, η αύξηση του ποσοστού δισθενούς σιδήρου έχει ένα αποτέλεσμα στους μη γεφυρωμένους δεσμούς P–O–Fe οι οποίοι σχηματίζονται ανάμεσα στα τερματικές μονάδες της πυροφωσφορικής σύστασης και των ιόντων Fe^{2+} .

Ακόμη, ένας επιπλέον παράγοντας ο οποίος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι τα κατιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} δεν είναι ίδια, εξαιτίας των διαφοροποιήσεων που παρουσιάζουν στην ιοντική ακτίνα, το φορτίο και φυσικά ενδεχομένως στον αριθμό σύνταξης [19]. Σύμφωνα με τους Moustafa et al [150] μάλλον είναι πολύ πιο πιθανό η αλλαγή στο μήκος της φωσφορικής αλυσίδας να μην οφείλεται στην αλλαγή αναλογίας οξειδοαναγωγής, αλλά στις τοπικές δομικές αλλαγές. Δηλαδή, είναι πολύ πιθανό να παίζει σημαντικό ρόλο η διαφορά του ιοντικού μεγέθους των ιόντων Fe^{2+} ($r=77\text{ pm}$) και Fe^{3+} ($r=63\text{ pm}$) στο μήκος της φωσφορικής αλυσίδας. Το μικρότερο ιοντικό μέγεθος του τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} σε σύγκριση με το αντίστοιχο του δισθενούς Fe^{2+} έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού όγκου, αφού μεγαλύτερα άτομα οκταεδρικής σύνταξης αντικαθιστούν τα υπάρχοντα, με αύξηση του ποσοστού του δισθενούς σιδήρου.

7.4.3 Χημική Ανθεκτικότητα των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C

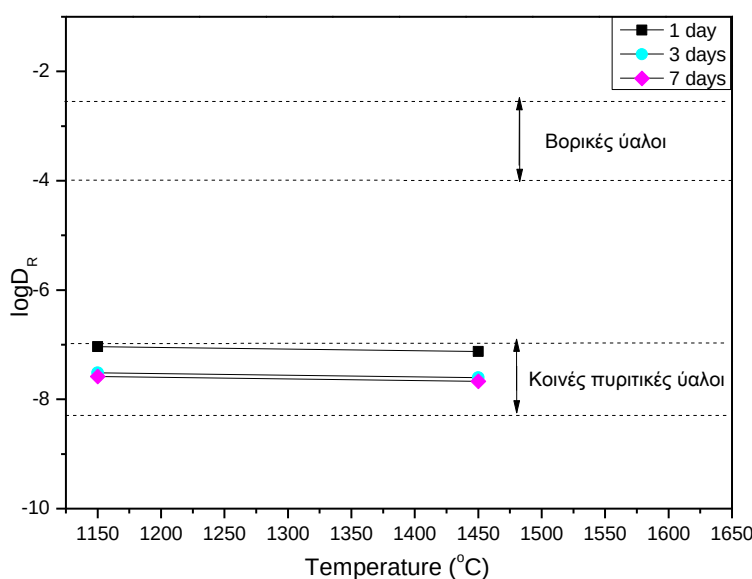
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 5°, παράγραφος 5.4.3), η χημική ανθεκτικότητα αποτελεί μια αρκετά σημαντική φυσική ιδιότητα των υάλων. Η εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων σιδήρου σε υδατικό περιβάλλον έχει περιγραφεί εκτενώς [147], [151], [219]. Από την ανάλυση που προηγήθηκε αποσαφηνίστηκε ότι η εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων σιδήρου οφείλεται στην αντικατάσταση των P–O–P δεσμών από πιο ανθεκτικούς στην ενυδάτωση P–O–Fe δεσμούς [152]. Αυξάνοντας το ποσοστό σιδήρου, ο αριθμός των P–O–Fe δεσμών αυξάνει και ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων P–O–P μειώνεται [152], [219], έτσι ώστε το φωσφορικό δίκτυο μεταβάλλεται από μεταφωσφορική δομή με τη μορφή αλυσίδων σε διμερή

πυροφωσφορική και εν τέλει σε απομονωμένη ορθοφωσφορική δομή [187], [239], [332]. Ως εκ τούτου, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να αποσαφηνιστεί η συμπεριφορά της χημικής ανθεκτικότητας μιας υάλου ίδιας σύστασης, η οποία όμως έχει παρασκευαστεί με διαφορετικές συνθήκες χρόνου παραμονής και θερμοκρασίας. Στον πίνακα 7.6 δίδονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour,1150°C και 40 Fe₂O₃-60 P₂O₅-2 hours,1450°C. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (D_R) και του logD_R.

Πίνακας 7.6: Πειραματικά δεδομένα και τιμές χημικής ανθεκτικότητας των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour,1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours,1450°C.

0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 1 hour,1150°C							
HMEPEΣ	W_{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W_{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm²)	DW (g)	S*t (cm²*min)	D_R	logD_R
1	0,2301	0,2300	0,757	0,0001	1090,286	9,17191E-08	-7,03754
3	0,2300	0,2300	0,757	0,0000	3270,857	3,0573E-08	-7,51466
6	0,2300	0,2299	0,757	0,0002	7632,000	2,62055E-08	-7,58161
0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours,1450°C.							
HMEPEΣ	W_{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W_{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm²)	DW (g)	S*t (cm²*min)	D_R	logD_R
1	0.1986	0,1985	0.929	0,0001	1337,143	7,47863E-08	-7,12618
3	0.1985	0,1985	0.929	0,0000	4011,429	2,49288E-08	-7,6033
6	0.1985	0,1984	0.929	0,0001	9360	2,13675E-08	-7,67025

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των παραπάνω πινάκων, παρουσιάζονται στη συνέχεια (εικόνα 7.13) τα διαγράμματα χημικής ανθεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις δύο υπό μελέτη υάλους.



Εικόνα 7.13: Διάγραμμα λογαρίθμου ταχύτητας διαλυτοποίησης των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία παρασκευής τους.

Προκειμένου να υπάρξει μια πληρέστερη εικόνα για τη χημική ανθεκτικότητα των παρασκευασθέντων υάλων, επιχειρείται σύγκριση με την χημική ανθεκτικότητα βορικών και κοινών πυριτικών υάλων που χρησιμοποιούνται ως υαλοπίνακες παραθύρων. Στην εικόνα 7.13 παρουσιάζεται ο λογάριθμος του ρυθμού διάλυσης απλών βορικών υάλων, των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ -1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C, καθώς και το εύρος του λογαρίθμου του ρυθμού διάλυσης των κοινών πυριτικών υάλων [333], συναρτήσει του χρόνου.

Στα αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα 7.6 παρατηρείται ότι οι τιμές της χημικής ανθεκτικότητας των δύο υάλων δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις, ιδιαίτερα μετά από παραμονή τους σε υδατικό διάλυμα για τρεις και επτά ημέρες. Παρατηρείται επίσης ότι και οι δύο ύαλοι παρουσιάζουν εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα, η οποία με βάση την εικόνα 7.13 κυμαίνεται στις ίδιες τιμές με εκείνη των πυριτικών υάλων. Σημαντικό είναι ακόμη να τονιστεί ότι η χημική ανθεκτικότητα των παρασκευασθέντων υάλων είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την χημική ανθεκτικότητα των απλών βορικών υάλων. Φαίνεται, πάντως, ότι η θερμοκρασία και ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής στο φούρνο για τη

δεύτερη ύαλο 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C επιφέρει μια μικρή μείωση στις τιμές του ρυθμού διαλυτότητας, άρα και μικρή αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας.

Η βάση της ανάλυσης για αυτή τη μικρή διαφοροποίηση επιτάσσει την αναδρομή στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ύαλος η οποία παρασκευάστηκε στους 1150 °C κατέχει ποσοστό 16% δισθενούς (Fe²⁺) και 84% τρισθενούς (Fe³⁺) σιδήρου, ενώ στην ύαλο που παρασκευάστηκε στους 1450 °C, το ποσοστό του δισθενούς (48%) σιδήρου αυξάνει εις βάρος του τρισθενή (52%). Οι Yu et al [219] μελετώντας το σύστημα φωσφορικών υάλων σιδήρου και στηριζόμενοι στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer υποστήριξαν ότι τα ιόντα δισθενούς σιδήρου παρουσιάζουν ομοιότητες με την κρυσταλλική πυροφωσφορική δομή (Fe₂P₂O₇) στην οποία τα ιόντα αυτά είναι σε οκταεδρική σύνταξη, επομένως και στις φωσφορικές υάλους τα ιόντα Fe(II) βρίσκονται σε οκταεδρική σύνταξη και δρουν ως τροποποιητές δικτύου. Από την άλλη, όλοι οι γεφυρωμένοι δεσμοί P-O-P οι οποίοι συνοδεύουν τα γειτονικά τετράεδρα PO₄, αντικαθίστανται από ιόντα τρισθενούς σιδήρου σχηματίζοντας πιο ανθεκτικούς στην ενυδάτωση δεσμούς P-O-Fe(III), με εξαίρεση ενός P-O-P δεσμού των πυροφωσφορικών ομάδων (P₂O₇). Διατύπωσαν, λοιπόν, την άποψη ότι τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται είτε σε τετραεδρική, είτε σε οκταεδρική σύνταξη, τόσο στρεβλωμένη, που μοιάζει με τετραεδρική. Σε κάθε περίπτωση, τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου δρουν ως υαλοσχηματιστές, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας οφείλεται στην ενίσχυση της διασταυρωμένης σύνδεσης μεταξύ φωσφορικών αλυσίδων από σίδηρο (III), δηλαδή ο ρυθμός διαλυτότητας D_R μειώνεται καθώς η συγκέντρωση του τρισθενούς σιδήρου Fe³⁺ αυξάνει.

Η άποψη αυτή, ότι δηλαδή ο ρυθμός διάλυσης μειώνεται με την αύξηση του δισθενούς σιδήρου, δεν είναι πλήρως αποδεκτή από άλλους ερευνητές, οι οποίοι υποστηρίζουν ότι ο ρυθμός διαλυτότητας είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση των ιόντων δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου αντίστοιχα [145], [149]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου περιλαμβάνουν ένα μείγμα δισθενών και τρισθενών ιόντων σιδήρου, ωστόσο η χημική ανθεκτικότητα δεν εμφανίζεται ιδιαίτερα ευαίσθητη σε αυτή την αναλογία, ιδιαίτερα για το εκτενώς μελετημένο σύστημα 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ [148], [174].

Σε γενικές γραμμές, λόγω της εισαγωγής σιδήρου στη φωσφορική μήτρα, οι εύκολα υδρολύσιμοι σύνδεσμοι των γεφυρών P-O-P αντικαθίστανται από τους πιο ανθεκτικούς στην υδρόλυση δεσμούς Fe-O-P παρέχοντας έτσι σε αυτές τις υάλους εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα [219], [253]. Ο ρυθμός διάλυσης μειώνεται (και η χημική ανθεκτικότητα αυξάνει), με αύξηση του λόγου Fe/P ή με το συνολικό ποσοστό σιδήρου στην ύαλο. Σε αντίθεση με τη δομή των συμβατικών φωσφορικών υάλων, στην οποία όλα τα γεφυρωμένα οξυγόνα είναι της μορφής P-O-P, οι φωσφορικές υάλους σιδήρου κατέχουν ένα μικρό ποσοστό δεσμών P-O-P, ενώ το υπόλοιπο είναι δεσμοί P-O-Fe. Εφόσον, λοιπόν, οι P-O-Fe δεσμοί θεωρούνται πιο ανθεκτικοί στην ενυδάτωση από τους P-O-P δεσμούς, η χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων σιδήρου παρατηρήθηκε ότι είναι σε μεγάλο βαθμό πιο υψηλή σε σχέση με τις συμβατικές φωσφορικές υάλους, χωρίς δηλαδή την παρουσία σιδήρου στην ύαλο. Σε αυτό το πλαίσιο, οι S. Nakata et al. [334] έχουν αναφέρει ότι η προσθήκη ή αύξηση του ποσοστού του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} στο υαλώδες δίκτυο διαρρηγνύει τους δεσμούς P-O-P και σχηματίζει ανθεκτικούς στην υδρόλυση δεσμούς Fe-O-P. Επίσης, οι Moustafa et al. [150] ανέφεραν ότι η αύξηση του ποσοστού του σιδήρου Fe_2O_3 ανεξαρτήτως σθένους στο $xFe_2O_3 - (1-x)P_2O_5$ σύστημα οδηγεί στο σχηματισμό δεσμών P-O- Fe^{2+} και P-O- Fe^{3+} .

Επιπροσθέτως, έχει προταθεί ότι τα ιόντα δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου στις υάλους αυτές μοιάζουν με τις δομές των κρυσταλλικών δομών $Fe_3(P_2O_7)_2$ και $Fe_4(P_2O_7)_3$ αντίστοιχα. Για μια σταθερή σύσταση, μια αύξηση στη συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου αυξάνει το κλάσμα των δομικών ομάδων οι οποίες μοιάζουν με το κρυσταλλικό $Fe_3(P_2O_7)_2$, όμως μειώνει το κλάσμα των δομικών μονάδων οι οποίες μοιάζουν με $Fe_4(P_2O_7)_3$. Εφόσον ο αριθμός των δεσμών Fe-O-P στις κρυσταλλικές δομές $Fe_3(P_2O_7)_2$ και $Fe_4(P_2O_7)_3$ είναι ο ίδιος, σύμφωνα με τους Ray et al [33] η σχετική διαφοροποίηση στο κλάσμα των δύο δομικών μονάδων προκαλείται από αλλαγή στη σύνταξη των Fe^{2+} και Fe^{3+} στην ύαλο, μεταβάλλοντας καθόλου ή ελάχιστα το συνολικό αριθμό των δεσμών Fe-O-P. Η χημική ανθεκτικότητα, δηλαδή των υάλων με σταθερή σύσταση, παραμένει ανεπηρέαστη από την αύξηση του ποσοστού δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου αντίστοιχα.

Ακόμη, έχει προταθεί ότι η ανθεκτικότητα της υάλου βελτιώνεται όταν η σύσταση τροποποιείται και έτσι η συγκέντρωση των ομάδων Q^2 μειώνονται [335].

Ομοίως, η αύξηση της θερμοκρασίας τήξης και η περιεκτικότητα ιόντων Fe^{2+} ενισχύει τη δομική πολυπλοκότητα της δομής Q^1 και καταστέλλει την περίσσεια των Q^2 και Q^0 ομάδων στις φωσφορικές υάλους σιδήρου. Με άλλα λόγια η αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων Fe^{2+} έχει επίδραση στους μη γεφυρωμένους δεσμούς $\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$ οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ των τερματικών μονάδων σε πυροφωσφορική δομή και των ιόντων Fe^{2+} [153].

Στην περίπτωση που εξετάζεται εδώ, οι υάλτοι αυτές κατέχουν υψηλό ποσοστό Fe_2O_3 και με βάση τα φασματοσκοπικά αποτελέσματα Raman, υπερίθρου και τα αποτελέσματα της πυκνότητας, έχει ήδη πιστοποιηθεί ότι η δομή της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3-0.60 \text{ P}_2\text{O}_5-1 \text{ hour}, 1150^\circ\text{C}$, έχει υποστεί παραπάνω τροποποίηση δικτύου, με περεταίρω ανάπτυξη των Q^1 πυρο-φωσφορικών μονάδων. Αντίστοιχα, η υάλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3-0.60 \text{ P}_2\text{O}_5-2 \text{ hours}, 1450^\circ\text{C}$ έχει ελάχιστη μεγαλύτερη πυκνότητα, γεγονός το οποίο δικαιολογεί την ελάχιστα αυξημένη χημική της ανθεκτικότητα.

7.5. Μοριακή Δυναμική

7.5.1. Πειραματική Διαδικασία

Και σε αυτό το κεφάλαιο ορίστηκαν οι συνθήκες προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις της Μοριακής Δυναμικής, με σχεδόν τον ίδιο τρόπο που πραγματοποιήθηκε στο κεφάλαιο 6. Αρχικά δημιουργήθηκε μια τυχαία περιοδική δομή με το μέγιστο δυνατό όγκο, προκειμένου να εξαλειφθούν φαινόμενα σχετικά με τις επιφάνειες της περιοδικής κυψελίδας. Στη συνέχεια εισήχθησαν άτομα σε τυχαίες θέσεις, ενώ το μέγεθος καθόρισε αυτόματα την πυκνότητα του κελιού.

Στην περίπτωση των συστάσεων του εν λόγω κεφαλαίου, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τη σύσταση $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3-0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ με διαφορετικό χρόνο και θερμοκρασία τήξης, βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων. Επιλέχθηκε το κατάλληλο δυναμικό, που και σε αυτό το κεφάλαιο ήταν τύπου Lennard-Jones, ενώ χρησιμοποιήθηκαν εκ νέου οι κρυσταλλικές δομές $\text{Fe}_3(\text{PO}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ και $\text{Fe}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ από τη βάση δεδομένων ICSD, οι οποίες έχουν την ίδια ή παρόμοια στοιχειομετρία με το υπό μελέτη υαλώδες σύστημα.

Στη συνέχεια καθορίστηκαν τα ηλεκτρικά φορτία και οι παράμετροι των δυναμικών. Για τον καθορισμό των ενεργών ιοντικών φορτίων που έχει το κάθε άτομο στο σύστημα $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$ πραγματοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές (ab initio) μέσω των υπολογιστικών πακέτων CRYSTAL92[322] και CASTEP [228], [322]. Η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε με τον απαραίτητο υπολογισμό των φορτίων που έχει το κάθε άτομο σε μια κοντινή του σφαίρα κι αυτό ήταν δυνατόν να επιτευχθεί μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών πάνω στις περιοδικές κρυσταλλικές δομές. Αυτοί οι ab-initio κβαντομηχανικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια έτοιμων προγραμμάτων, όπως το υπολογιστικό πακέτο CRYSTAL92[322] που επιλέχθηκε τελικά να χρησιμοποιηθεί. Το πακέτο έχοντας ως εισαγωγή κρυσταλλικές δομές Fe-P-O και χρησιμοποιώντας την θεωρία DFT υπολογίζει τις τιμές των ενεργών ιοντικών φορτίων των ατόμων Fe^{2+} , Fe^{3+} , P και O μέσα στα κρυσταλλικά στερεά Fe-P-O.

Ακολούθως, η έναρξη των προσομοιώσεων της μοριακής δυναμικής έγινε σχεδιάζοντας κυβικές κυψελίδες οι οποίες περιείχαν καθορισμένο αριθμό ατόμων, άρα και καθορισμένη πυκνότητα, ανάλογα με την σύσταση της κάθε δομής. Σε κάθε κυψελίδα επιβλήθηκαν περιοδικά ορισμένες περιοριστικές συνθήκες, ώστε αυτό να μοιάζει με στερεό τριών διαστάσεων. Οι πυκνότητες των κυψελίδων αποδόθηκαν, μέσω της μεθόδου του Αρχιμήδη, από τις, αντίστοιχες στοιχειομετρίας, υάλους.

Στον Πίνακα 7.7 δίνονται η πυκνότητα (d), ο όγκος του κουτιού (V), η πλευρά (α) του κυβικού ‘κουτιού’, ο συνολικός αριθμός των ατόμων (N), ο αριθμός των δισθενών ατόμων σιδήρου (Fe^{2+}), ο αριθμός των τρισθενών ατόμων σιδήρου (Fe^{3+}), ο αριθμός των ατόμων φωσφόρου (P) και ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου (O), για την κάθε σύσταση που μελετήθηκε.

Πίνακας 7.7: Λεπτομέρειες κατασκευής κυψελίδων μοριακής δυναμικής για τις υάλους 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours, 1450°C

Δείγμα	d (g/cm ³)	N	Fe ²⁺	Fe ³⁺	P	O
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 1 hour, 1150°C	3,19	1803	19	202	360	1222
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 2 hours, 1450°C,	3,22	1803	19	202	360	1222

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής του συστήματος Fe₂O₃/FeO-P₂O₅ πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας κανονική κατανομή σταθερού όγκου (NVT) και η ολοκλήρωση των εξισώσεων της κίνησης έγινε με χρονικό βήμα 0.5fs (το “time step” καθορίζει το χρονικό διάστημα μεταξύ δυο διαδοχικών εκτελέσεων αριθμητικής ολοκλήρωσης της εξίσωσης κίνησης) χρησιμοποιώντας αλγόριθμο Gear 5^{ης} τάξης. Η πορεία των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής για κάθε σύστημα περιελάμβανε:

- 1) Τήξη στους 3000K για 120ps
- 2) Ψύξη στους 300K μέσα σε διαστήματα 189ps

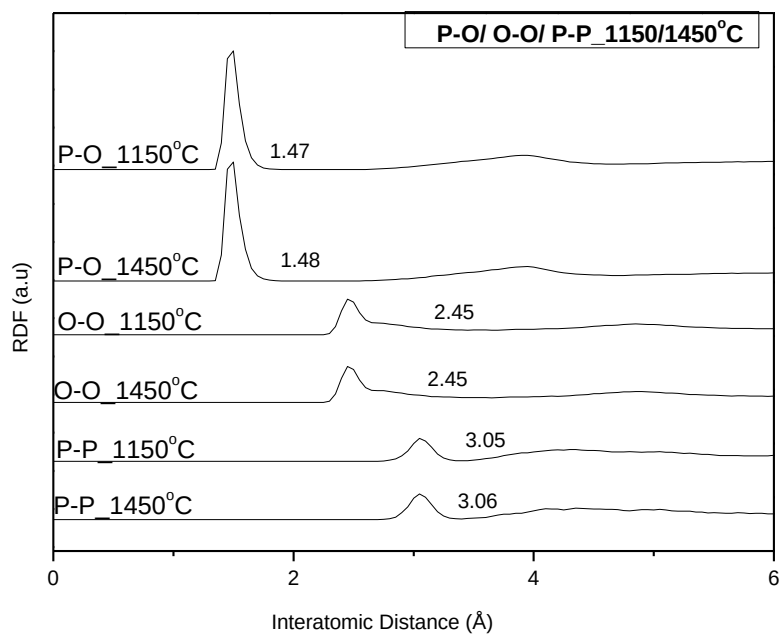
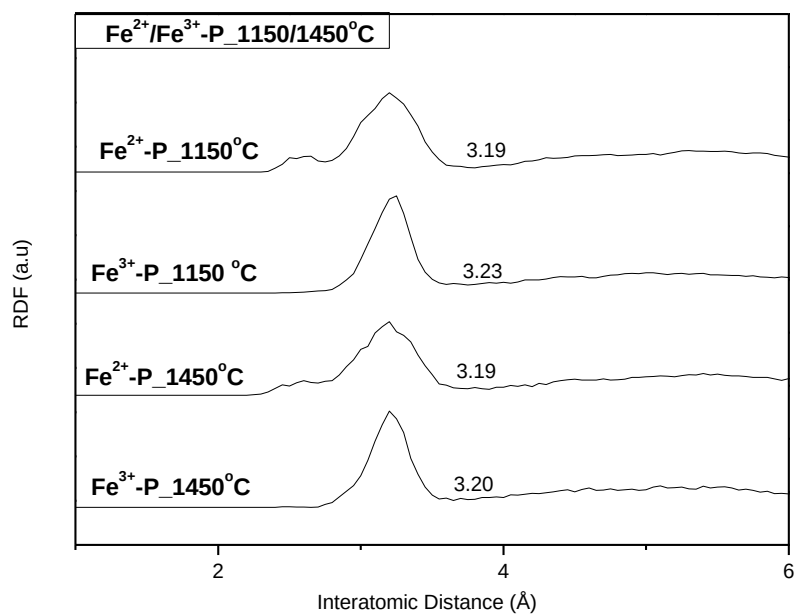
Κι έπειτα το σύστημα αφέθηκε ελεύθερο για άλλα 50ps εκ των οποίων τα τελευταία 19ps χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό διαφόρων δομικών ποσοτήτων.

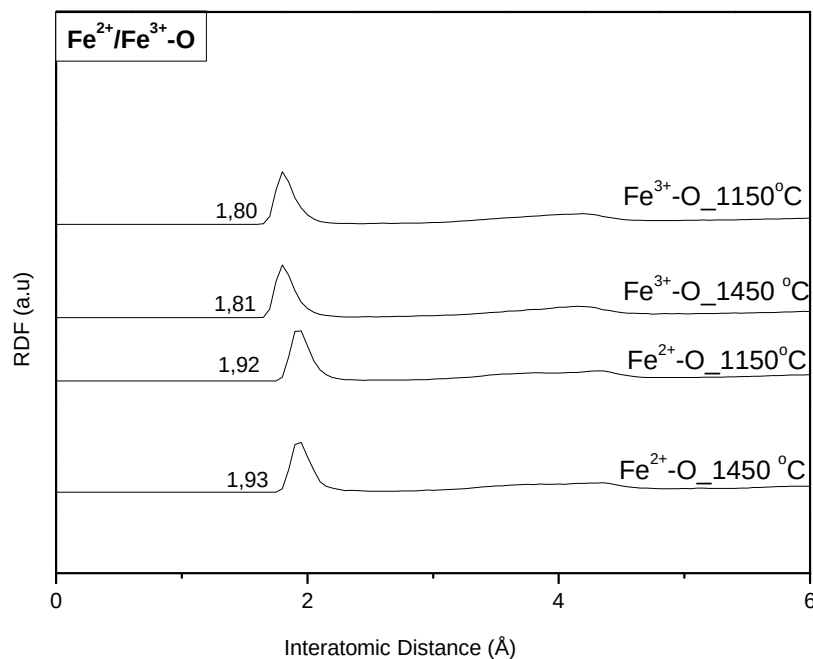
7.5.2. Αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής

7.5.2.1. Συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής

Στην εικόνα 7.14 παρατίθενται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής Fe²⁺/Fe³⁺-P, O-O, P-O, P-P και Fe²⁺/Fe³⁺- O των ατόμων των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C, που υπολογίστηκαν, δηλαδή με διαφορετικό χρόνο και θερμοκρασία τήξης. Αντίστοιχα, στον πίνακα 7.8 αναγράφονται τα δεδομένα των ενδοατομικών αποστάσεων των υάλων, όπως προέκυψαν από τα τελευταία 15 ps των προσομοιώσεων σε κατάσταση ισορροπίας.

Οι τιμές οι οποίες αναγράφονται στον πίνακα 7.8. προκύπτουν από τα μέγιστα των συναρτήσεων των ακτινικών κατανομών (RDF) της εικόνας 7.14.





Εικόνα 7.14: Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -P, O-O, P-O, P-P και $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - O των ατόμων των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 2 hours, 1450°C

Πίνακας 7.8. Κύριες ενδοατομικές αποστάσεις (Å) των φωσφορικών υάλων σιδήρου 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C

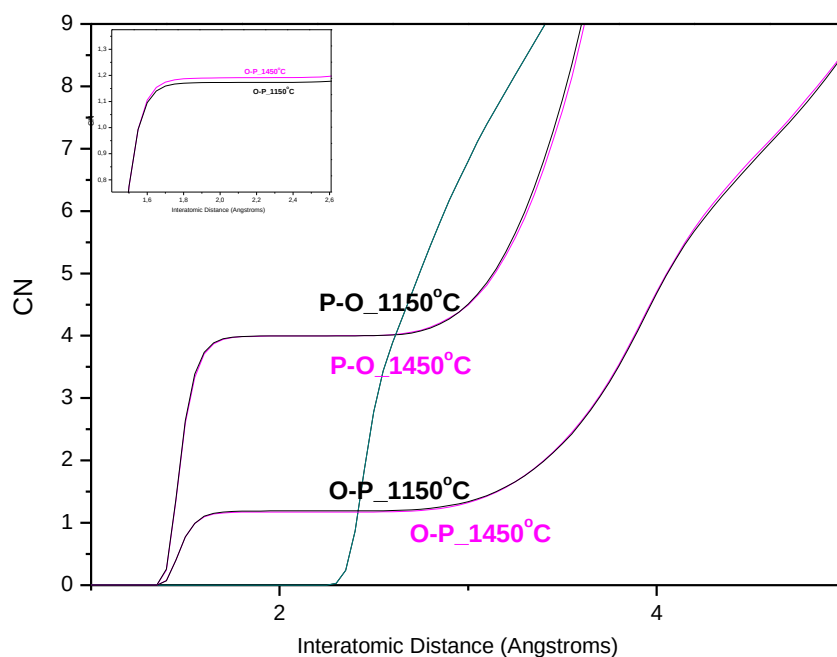
Υάλος	P-O	Fe^{2+} -O	Fe^{3+} -O	O-O	P-P	Fe^{2+} -P	Fe^{3+} -P
0.4 Fe_2O_3 .6 P_2O_5 - 1hour, 1150°C	1,48	1,93	1,81	2,46	3,06	3,19	3,23
0.40 Fe_2O_3 .6 P_2O_5 - 2 hours, 1450°C	1,47	1,92	1,80	2,46	3,05	3,19	3,23

Τα δεδομένα της εικόνας 7.14 καθώς και του πίνακα 7.8 παρέχουν σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τις ενδοατομικές αποστάσεις, οι οποίες συμπίπτουν με δεδομένα άλλων μελετών. Πιο συγκεκριμένα η μέση απόσταση των ατόμων P-O είναι 1,47 και 1.48 Å αντίστοιχα και η οποία βάσει παλαιότερων βιβλιογραφικών αναφορών κυμαίνεται από 1,47 έως 1,54 Å [322]–[324]. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι μέσες αποστάσεις δεν εμφανίζονται σημαντικά διαφοροποιημένες ανάμεσα στις προσομοιώσεις των δύο υάλων, εκτός από την περίπτωση των δεσμών P-O, Fe^{2+} -O,

Fe³⁺-O και P-P, η μέση τιμή των οποίων εμφανίζεται ελάχιστα πιο μικρή στην περίπτωση της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ -2 hours, 1450°C (1.47 Å, 1.92 Å, 1.80 Å και 3.05 Å αντίστοιχα). Αυτή η μικρή μείωση ενδεχομένως να αποτελεί μια πρώτη ένδειξη μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C, κυρίως στην περίπτωση των ατόμων P-P, καθώς περισσότερα κατιόντα τροποποιητών παρεμβάλλονται ανάμεσα στα φωσφορικά τετράεδρα, αυξάνοντας τη μεταξύ τους απόσταση.

7.5.2.2. Συναρτήσεις Κατανομής Ζευγών- Ανάλυση Αριθμού σύνταξης

Σημαντικές πληροφορίες παρέχουν επίσης και τα αποτελέσματα των αριθμών σύνταξης από τους υπολογισμούς των συναρτήσεων κατανομής ζευγών της μοριακής δυναμικής, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 7.15. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, βιβλιογραφικά δεδομένα πιστοποιούν ότι ο αριθμός σύνταξης του φωσφορικού κατιόντος P⁵⁺ είναι τέσσερα, καθώς ο φώσφορος σχηματίζει μόνο τετράεδρα (CN=4), γεγονός το οποίο είναι εμφανές στην εικόνα 7.15. Αυτή η ένδειξη είναι μια αρκετά χρήσιμη πληροφορία, αλλά κυρίως αποτελεί πιστοποίηση της ακρίβειας των υπολογισμών.

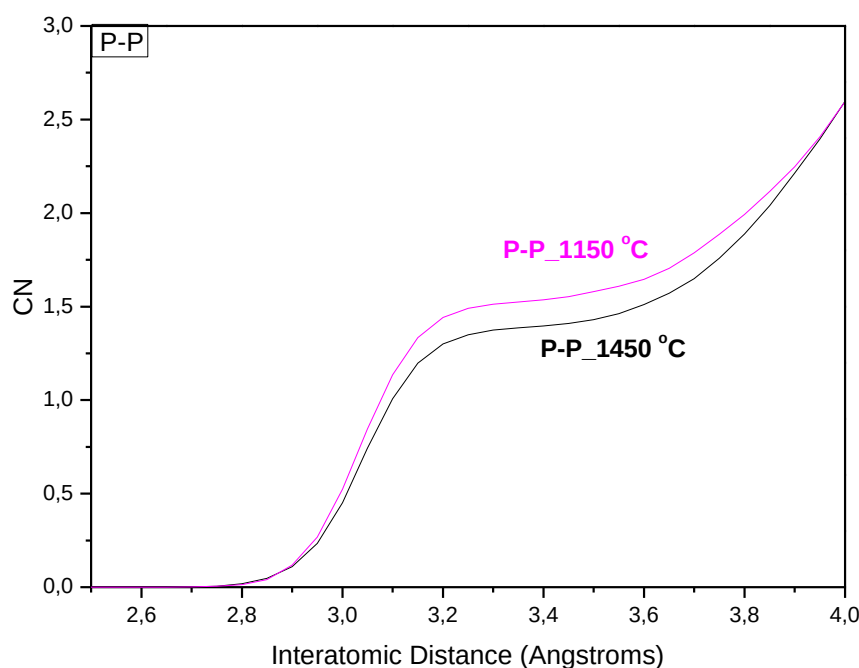


Εικόνα 7.15: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης P-O και O-P (CN_{P-O} και CN_{O-P}) των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C από την ενδοατομική απόσταση.

Πίνακας 7.9. Κύριοι αριθμοί σύνταξης των παρασκευασθέντων υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 2 hours, 1450°C

Υαλος	Coordination number							
	P-O	O-P	P-P	Fe ²⁺ -O	Fe ³⁺ -O	P-Fe ³⁺	P-Fe ²⁺	Fe - Fe
0.4Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 1hour,1150°C	4	1,18	1,52	5,01	4,26	1,42	1,48	3,42
0.40 Fe ₂ O ₃ 0.60 P ₂ O ₅ - 2 hours,1450°C	4	1,16	1,36	4,84	4,18	1,37	1,37	3,49

Στην εικόνα 7.15 (και ένθετο) και στον πίνακα 7.9 παρατηρείται ο αριθμός σύνταξης O-P (CN_{O-P}) των υάλων, όπου στην πρώτη ύαλο ($0.40 Fe_2O_3$ $0.60 P_2O_5$ -1 hour, $1150^{\circ}C$) ισούται με 1.18, ενώ στη δεύτερη ($0.40 Fe_2O_3$ $0.60 P_2O_5$ - 2 hours, $1450^{\circ}C$) με 1.16. Αυτή η ένδειξη σε συνδυασμό με τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής υποδεικνύει ότι τα γειτονικά οξυγόνα έχουν απόσταση 1,16 Å και 1,18 Å αντίστοιχα από τα άτομα φωσφόρου. Με βάση την ανάλυση του προηγούμενου κεφαλαίου, στην οποία αναφέρθηκε ότι μια η τιμή CN_{O-P} για τη μεταφωσφορική στοιχειομετρία είναι 1,33 ($CN_{O-P}=1,33$), ενώ για μια πυροφωσφορική είναι ανάμεσα από 1 και 1,14 ($1 < CN_{O-P} < 1,14$), φαίνεται πως και σε αυτή την περίπτωση οι συστάσεις δεν είναι δυνατόν να χαρακτηριστούν αμιγώς πυροφωσφορικές ή μεταφωσφορικές, αλλά ένας συνδυασμός αυτών. Σε κάθε περίπτωση, η μικρή διαφοροποίηση, ενώ επί της ουσίας πρόκειται για ίδια αρχική σύσταση των υάλων, αποδεικνύει ότι υπάρχουν διαφορές στις συστάσεις των υάλων, πιθανότατα εξαιτίας του μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης της ύαλου $0.40 Fe_2O_3$ $0.60 P_2O_5$ - 1 hour, $1150^{\circ}C$, όπως πιστοποιείται από τις φασματοσκοπίες Raman, υπερύθρου και άπω υπερύθρου.



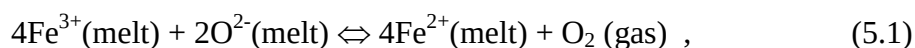
Εικόνα 7.16: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης P-P (CN_{P-P}) των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή των υάλων 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C και 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C από την ενδοατομική απόσταση

Εξίσου σημαντικά κρίνονται και τα αποτελέσματα της εικόνας 7.16, στην οποία φαίνεται ο αριθμός σύνταξης των ατόμων P-P (CN_{P-P}). Για την ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -1 hour, 1150°C η τιμή είναι $CN_{P-P}=1,52$, ενώ για την ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C $CN_{P-P}=1,36$. Παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει διαφοροποίηση, η οποία μάλιστα είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τον αριθμό σύνταξης CN_{O-P} . Αρχικά και με βάση μια θεωρητική προσέγγιση που αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι τιμές του αριθμού σύνταξης της εικόνας 7.16 βρίσκονται ενδιάμεσα από τις τιμές μιας μεταφωσφορικής ($CN_{P-P}=2$) και μιας πυροφωσφορικής σύστασης ($CN_{P-P}=1$), υποδηλώνοντας τη συνύπαρξη μονάδων όπως Q^2 , Q^1 και Q^0 .

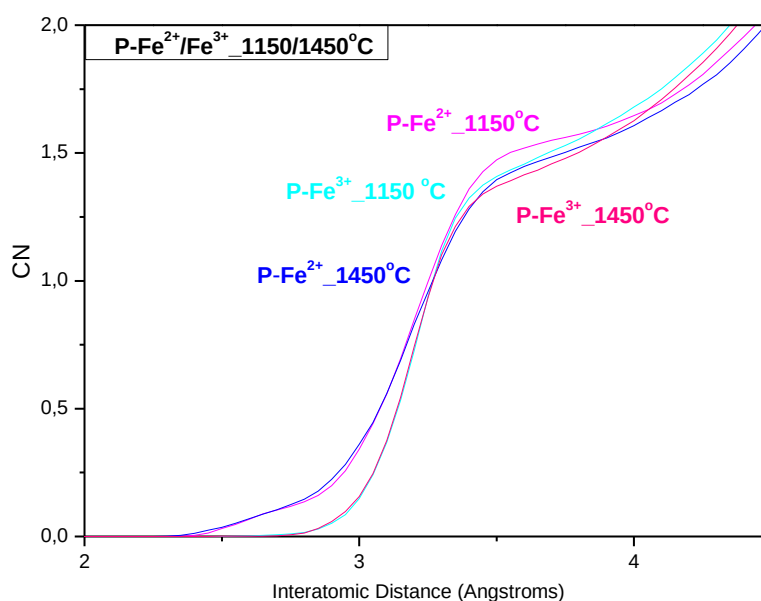
Παράλληλα, η μείωση του αριθμού σύνταξης που παρατηρείται στην ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 -2 hours, 1450°C συνεπάγεται δομικές διαφορές ανάμεσα στις δύο υάλους. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer έδειξαν ότι τα ποσοστά του Fe^{2+} και Fe^{3+} στην ύαλο 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 - 1 hour, 1150°C ήταν 16%

και 84% αντίστοιχα, ενώ στην ύαλο 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅- 2 hours, 1450°C 48% και 52% αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τις προσομοιώσεις της Μοριακής Δυναμικής είναι εξαιρετικής σημασίας, καθότι σύμφωνα με παλαιότερες έρευνες [150], [156], [163] ο Fe³⁺ συμπεριφέρεται ως υαλοσχηματιστής, ενώ ο Fe²⁺ ως τροποποιητής δικτύου. Είναι δηλαδή πιθανό, στην ύαλο 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅- 1 hour, 1150°C ο Fe³⁺ να συμμετέχει ενεργά στο υαλώδες δικτύωμα και να παρεμβάλλεται ανάμεσα στις φωσφορικές μονάδες. Αντίστοιχα, με περαιτέρω παραμονή στο φούρνο και αυξανόμενη θερμοκρασία, ανάγεται σε Fe²⁺, ο οποίος σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [149],[151] δε συμμετέχει ενεργά στο υαλώδες δίκτυο. Αυτή η εξήγηση είναι αρκετά πιθανή, καθώς έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τη φασματοσκοπία Raman, υπερύθρου, άπω υπερύθρου και τη διαφορική θερμική ανάλυση, στις οποίες φάνηκε ότι ο βαθμός τροποποίησης της ύαλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C ήταν σαφώς μεγαλύτερος.

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από την εικόνα 7.17, στην οποία φαίνεται ο αριθμός σύνταξης των ατόμων P-Fe²⁺ (CN_{P-Fe²⁺}) και P-Fe³⁺ (CN_{P-Fe³⁺}), καθώς και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να υπάρχει μια μείωση των τιμών για τις ύαλο 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C. Πιο συγκεκριμένα οι αριθμοί σύνταξης της ύαλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C είναι 1,48 για Fe²⁺ (CN_{P-Fe²⁺}) και 1,42 για Fe³⁺ (CN_{P-Fe³⁺}), ενώ οι αντίστοιχες τιμές στην ύαλο 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-2 hours, 1450°C είναι 1,40 για Fe²⁺ (CN_{P-Fe²⁺}) και 1,37 για Fe³⁺ (CN_{P-Fe³⁺}). Σε αντίθεση με την ανάλυση του προηγούμενου κεφαλαίου, όπου οι τέσσερις ύαλοι εμφανίζουν ελάχιστες διαφοροποιήσεις όσον αφορά τη συγκέντρωση δισθενών και τρισθενών κατιόντων, εδώ η διαφοροποίηση είναι σημαντική, με αποτέλεσμα να ενισχύεται ο ισχυρισμός παλαιότερων μελετών, οι οποίες υποστηρίζουν ότι η δομή της ύαλου είναι πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές της συγκέντρωσης μεταξύ των δύο κατιόντων [151]. Σύμφωνα δε με την οξειδοαναγωγική αντίδραση

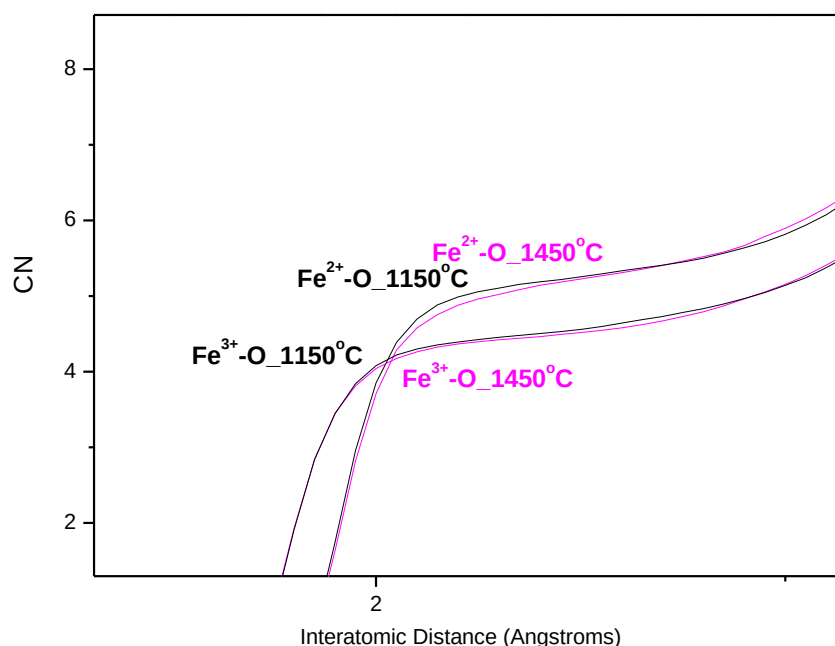


είναι εμφανές ότι η τελική αναλογία Fe²⁺/Fe³⁺ προσδιορίζει και την τροποποίηση της σιδηρο-φωσφορικής δομής, καθώς ανάλογα του σθένους των κατιόντων αυτά μπορεί να δρουν ως υαλοσχηματιστές (κυρίως Fe³⁺) ή υαλοτροποποιητές (κυρίως Fe²⁺).



Εικόνα 7.17: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης P-Fe^{2+/3+} ($CN_{Fe^{3+}-P}$ και $CN_{Fe^{2+}-P}$) των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή των υάλων 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours, 1450°C από την ενδοατομική απόσταση

Η παραπάνω άποψη ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της εικόνας 7.18, στην οποία φαίνεται ο αριθμός σύνταξης των ατόμων Fe²⁺-O και Fe³⁺-O ($CN_{Fe^{2+}-O}$, $CN_{Fe^{3+}-O}$). Πιο συγκεκριμένα οι αριθμοί σύνταξης της υάλου 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅-1 hour, 1150°C είναι 5,01 για Fe²⁺ ($CN_{Fe^{2+}-O}$) και 4,26 για Fe³⁺ ($CN_{Fe^{3+}-O}$), ενώ οι αντίστοιχες τιμές στην ύαλο 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours, 1450°C είναι 4.84 για Fe²⁺ ($CN_{Fe^{2+}-O}$) και 4.18 για Fe³⁺ ($CN_{Fe^{3+}-O}$).



Εικόνα 7.18: Εξάρτηση του αριθμού σύνταξης $\text{Fe}^{2+}/^{3+}\text{-O}$ ($\text{CN}_{\text{Fe}^{3+}\text{-O}}$ και $\text{CN}_{\text{Fe}^{2+}\text{-O}}$) των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή των υάλων $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ - 1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ - 2 hours, 1450°C από την ενδοατομική απόσταση

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής παρείχαν σημαντικές πληροφορίες, οι οποίες σε σχέση με τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού δίνουν μια σαφή εικόνα για τις δομικές διαφοροποιήσεις των υάλων $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ - 1 hour, 1150°C και $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ - 2 hours, 1450°C . Αρχικά είναι ασφαλές να υποθεθεί ότι βασική δομική μονάδα των υάλων είναι οι πυροφωσφορικές μονάδες $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, ωστόσο στο υαλώδες δίκτυο εμφανίζονται επίσης και μεταφωσφορικά $(\text{PO}_4)^{3-}$ και ορθοφωσφορικά ανιόντα $(\text{PO}_4)^{3-}$, η παρουσία των οποίων είναι εμφανής στα φάσματα IR και Raman. Παράλληλα και οι δύο υάλοι στηρίζονται σε μια πυροφωσφορική σύσταση τρισθενούς σιδήρου στην οποία κλάσμα ιόντων τρισθενούς σιδήρου ανάγονται σε ιόντα δισθενούς, αποδίδοντας μια δομή δισθενών και τρισθενών πολυέδρων σιδήρου, τα οποία συνδέουν διάφορα φωσφορικά ανιόντα.

Η ύαλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C , έχει μεγαλύτερο περιεχόμενο Fe (II) από την ύαλο $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C και η απώλεια οξυγόνου

που σχετίζεται με την αναγωγή του Fe (III) σε Fe (II) μειώνει την αναλογία O/ P [154].

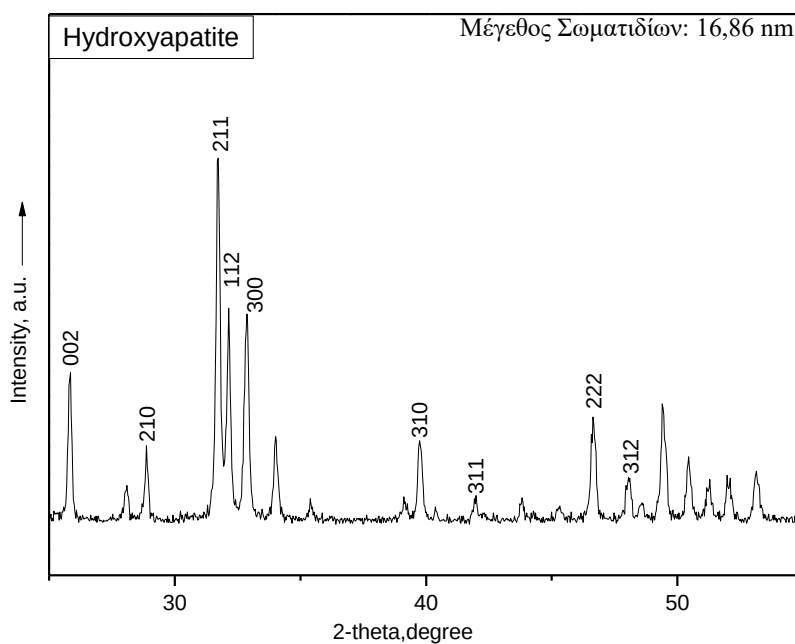
Σύμφωνα με τους Moustafa et al.[150] και Zhang et al.[336] ο Fe (III) μπορεί να θεωρηθεί ως υαλοσχηματιστής, ενώ ο Fe(II) σε οκταεδρική σύνταξη μπορεί να θεωρηθεί ως τροποποιητής δικτύου. Μάλιστα, σύμφωνα με τους Reis et al [163] ο Fe^{3+} όχι μόνο ενισχύει το υαλώδες δίκτυο που αποτελείται από PO_4 δομικές μονάδες, αλλά είναι πιθανό να μην περιορίζεται σε κεντρικές θέσεις τετραέδρων και οκταέδρων των υαλοσχηματιστών, αλλά και έξω από αυτά, σε ενδιάμεσες θέσεις του δομικού δικτύου και να συμμετέχουν στην ανταλλαγή αλληλεπιδράσεων.

Από την άλλη, η ύαλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -2 hours, 1450°C φαίνεται να έχει μικρότερο βαθμό τροποποίησης, γεγονός το οποίο φαίνεται να οφείλεται στην αύξηση του Fe^{2+} . Βιβλιογραφικές αναφορές ενισχύουν αυτή την άποψη, αφού σύμφωνα με τους Karabulut et al [149] η συνολική διαταραχή στο γειτονικό περιβάλλον των ιόντων σιδήρου μειώνεται με αύξηση του ποσοστού Fe^{2+} . Ακόμη, ο Fang et al [151] σε εργασία του ισχυρίζεται ότι η μεγάλη συγκέντρωση ιόντων Fe^{2+} στην ύαλο οδηγεί την υαλώδη δομή να παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με αυτή του κρυσταλλικού $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, ενώ άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι ενδεχομένως να σχηματίζει το δικό του πλέγμα [150], [151], [174]. Αυτοί οι ισχυρισμοί επιβεβαιώνονται από τα πειραματικά δεδομένα των φασμάτων Raman, υπερύθρου, άπω υπερύθρου και διαφορικής θερμικής ανάλυσης, καθώς φαίνεται ότι η ύαλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ -1 hour, 1150°C κατέχει μια πιο ομοιογενή δομή, μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΗΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ- ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ
ΡΥΠΟΥ**

8.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου (Cr^{3+}) σε υδροξυαπατίτη και στη συνέχεια η ακινητοποίηση- σταθεροποίησή του στην ύαλο $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$. Ως μέσο προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε ο υδροξυαπατίτης, η σύνθεση του οποίου αναλύθηκε εκτενώς στο πειραματικό μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 4^ο), ενώ ο ρυπογόνος παράγων ήταν υδατικό διάλυμα με μεγάλη ποσότητα τρισθενούς χρωμίου. Το χρώμιο γενικά συγκαταλέγεται στα επικίνδυνα στοιχεία για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ιδιαίτερα το εξασθενές που μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας στον άνθρωπο.



Εικόνα 8.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης του παραγόμενου υδροξυαπατίτη

Στην εικόνα 8.1 παρατίθεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X του υδροξυαπατίτη ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο καθίζησης η οποία αναλυτικά παρουσιάστηκε στο πειραματικό μέρος (κεφάλαιο 4). Παρατηρούνται ισχυρές οξείες κορυφές που υποδηλώνουν την κρυσταλλική φύση του πυροσυσσωματωμένου δείγματος. Οι κορυφές που παρατηρούνται στο ακτινογράφημα είναι χαρακτηριστικές

του υδροξυαπατίτη, όπως ταυτοποιούνται με τη σύγκριση της φάσης αναφοράς από τη βάση δεδομένων (calcium hydroxyapatite, JCPDS file No. 09-432). Δεν παρατηρείται ύπαρξη καμίας άλλης κρυσταλλικής φάσης, ούτε της πιο πιθανά αναμενόμενης β -TCP. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [337] η πυροσυσσωμάτωση σε αυξανόμενες θερμοκρασίες μετά τη μέθοδο της καθίζησης επιφέρει αύξηση της έντασης των κορυφών του υδροξυαπατίτη, γεγονός το οποίο υποδεικνύει περαιτέρω αύξηση/ δημιουργία πυρήνων των εξαγωνικών/ διπυραμιδικών νανοκρυστάλλων εντός των παραγόμενων σωματιδίων [337]. Οι ανακλάσεις των επιπέδων (2 1 1) και (0 0 2) υποδεικνύουν την ύπαρξη μικροσκοπικών κρυσταλλιτών, ενώ των επιπέδων (2 1 1), (0 0 2), (3 0 1), (2 2 2) και μεγαλύτερων (2 1 3) [337],[338].

Προκειμένου να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Scherrer [339]. Λήφθηκε επομένως η πιο ισχυρής έντασης κορυφή που παρουσιάστηκε στο δείγμα, η οποία εντοπίστηκε σε γωνία 2θ : $31,72^\circ$. Επομένως θ : $15,86^\circ$.

$$\text{Εξίσωση Scherrer: } D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta_{\beta}} \quad (8.1.)$$

Όπου:

K = σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου (0,9 για σφαιρικό)

λ = το μήκος κύματος των ακτίνων X ($= 1,54 \text{ \AA}$)

β = το πλάτος - εύρος της κορυφής σε ακτίνια (full width at half max)

θ_B = η γωνία της κορυφής

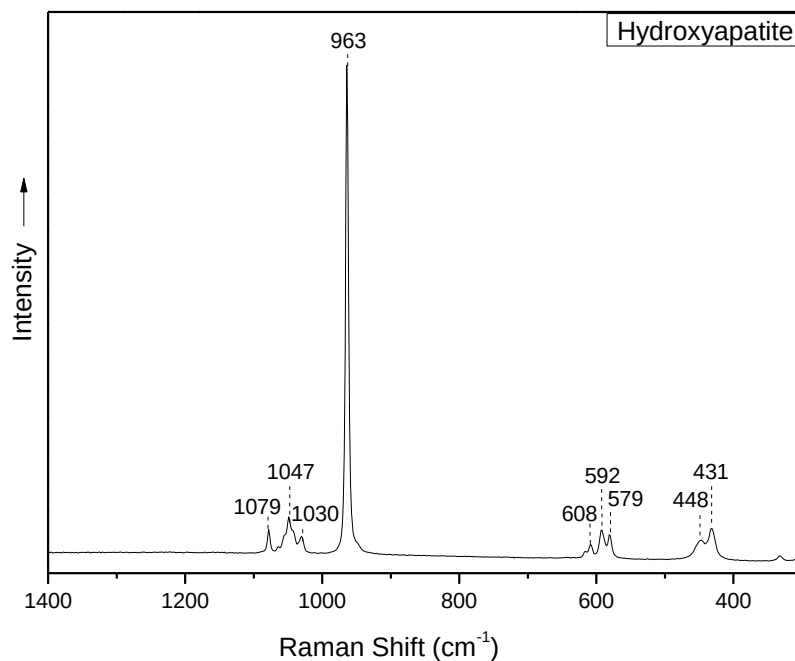
Αρχικά υπολογίζεται η τιμή του εύρους της κορυφής

$$\beta = (31.99 - 31.50) \pi / 180 = 0,00855$$

Επομένως η εξίσωση έχει την εξής μορφή:

$$D = \frac{0.9 * 1.54}{\beta * \cos \theta_{\beta}} = \frac{1.386}{0.00855 * \cos(15,86^\circ)} \approx 16,86 \text{ nm}$$

Συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίστηκαν ισούται με 16,86 nm.

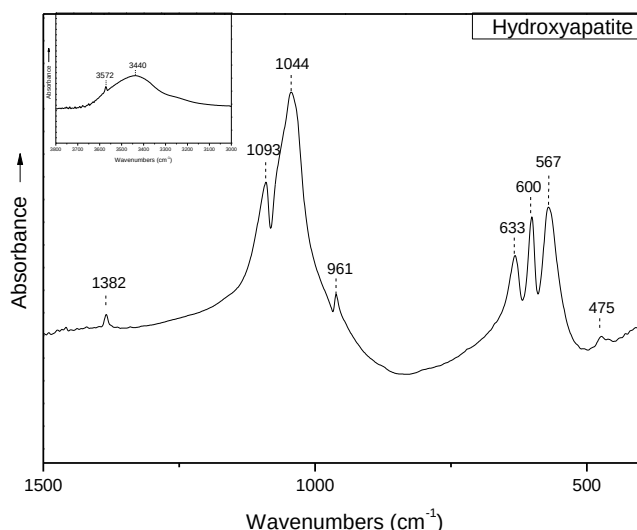


Εικόνα 8.2: Φάσμα Raman του παραγόμενου υδροξυαπατίτη

Στην εικόνα 8.2 παρατίθεται το φάσμα Raman του παραγόμενου υδροξυαπατίτη $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ το οποίο επιβεβαιώνει την επιτυχή σύνθεση με τις χαρακτηριστικές κορυφές του να είναι εμφανείς και την πλειοψηφία των κορυφών να αποδίδεται σε δονήσεις των φωσφορικών τετραέδρων Q^0 .

Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα εμφανίζεται η μεγάλης έντασης ταινία στους 963cm^{-1} η οποία οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης (ν_1) του δεσμού P-O του τετραέδρου PO_4^{3-} . Επίσης, οι μικρής έντασης ταινίες στους 431 cm^{-1} και 448 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις κάμψης (ν_2) των γεφυρών O-P-O μέσα στο τετράεδρο PO_4^{3-} . Σε δονήσεις κάμψης (ν_4) αποδίδονται και οι ταινίες στους 579 cm^{-1} , 592 cm^{-1} και 608 cm^{-1} , αλλά εξαιτίας του δεσμού P-O του τετραέδρου PO_4^{3-} [340]. Στους ίδιους δεσμούς οφείλονται και οι κορυφές στους 1030 cm^{-1} και 1047 cm^{-1} , αλλά λόγω ασύμμετρων δονήσεων έκτασης (ν_3). Τέλος, η κορυφή στους 1079 cm^{-1} αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης (ν_1) εξαιτίας του σχηματισμού καλσίτη και αραγωνίτη[340].

Στην εικόνα 8.3 παρατίθεται το φάσμα υπερύθρου του παραγόμενου υδροξυαπατίτη $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ το οποίο επιβεβαιώνει τις χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης, οι οποίες αντιστοιχούν σε φωσφορικά ιόντα και ιόντα υδροξυλομάδων [339], [341]–[343].



Εικόνα 8.3: Φάσμα υπερύθρου του παραγόμενου υδροξυαπατίτη $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$

Παρατηρώντας το φάσμα, η μικρή ταινία που εμφανίζεται σε χαμηλούς κυματάρθμους (475 cm^{-1}) οφείλεται στις δονήσεις κάμψης O-P-O (ν_2) των φωσφορικών τετραέδρων PO_4^{3-} [341]–[343]. Στους ίδιους δεσμούς (O-P-O) των φωσφορικών τετραέδρων οφείλονται και οι κορυφές υψηλής έντασης στους 567 cm^{-1} και 600 cm^{-1} , λόγω των αντισυμμετρικών δονήσεων κάμψης, ν_4 [341]–[343]. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις των τετραέδρων είναι επίσης εμφανείς και στους 961 cm^{-1} εξαιτίας των συμμετρικών δονήσεων έκτασης, ν_1 , αλλά και στους 1047 cm^{-1} και 1093 cm^{-1} , οι οποίες εμφανίζονται λόγω των ασύμμετρων δονήσεων έκτασης (ν_3) [341]–[343]. Στο ίδιο φάσμα είναι επίσης εμφανείς και οι θεμελιώδεις φασματοσκοπικοί τρόποι δόνησης (δονήσεις έκτασης) των υδροξυλίων (OH), οι οποίοι εμφανίζονται στους 633 cm^{-1} και 3572 cm^{-1} (ένθετο) [339], [342], [343]. Συνεχίζοντας, η μικρής έντασης κορυφή η οποία παρατηρείται στους 1384 cm^{-1} , οφείλει την ύπαρξή της στην ύπαρξη νιτρικών ομάδων [343], ενώ τέλος η ευρείας έντασης ταινία στους 3440 cm^{-1} , η οποία φαίνεται στο ένθετο φάσμα, οφείλεται σε ύπαρξη υγρασίας στο δείγμα.

8.2. Μελέτη της ικανότητας του υδροξυαπατίτη για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, από ιόντα Cr^{3+} .

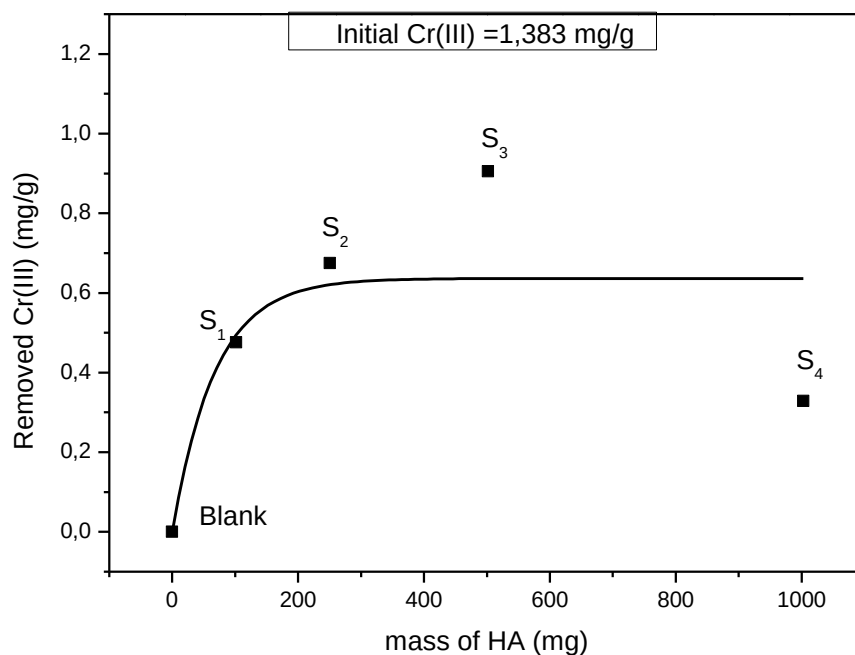
Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο 4^ο), διαφορετικές ποσότητες σκόνης υδροξυαπατίτη τοποθετήθηκαν σε τέσσερα δοχεία πολυαιθυλενίου με υδατικό διάλυμα Cr^{3+} και παρέμειναν σε ισορροπία για χρονικό διάστημα 96 ωρών (96 h). Στη συνέχεια τα στερεά δείγματα απομονώθηκαν και ξηράνθηκαν, ενώ τα υπερκείμενα διαλύματα μετρήθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Μετά το πέρας των 96 ωρών και πριν τη φυγοκέντρηση, μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων, το οποίο παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της προσρόφησης [344]–[347] ενώ οι τιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 8.1, στον οποίο παρατίθενται επίσης και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Μία εμφανής παρατήρηση όσον αφορά τις τιμές του pH είναι ότι όσο αυξάνει η μάζα του υδροξυαπατίτη, τόσο πιο πολύ αυξάνουν και οι τιμές του pH.

Πίνακας 8.1: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης των διαλυμάτων όγκου 50 ml αρχικής συγκέντρωσης $[\text{Cr(III)}]_0 = 1,383 \text{ (mg/g)}$.

Δείγμα	pH	A	DI	Μάζα HAp (g)	$[\text{Cr(III)}]_{96}$ (ppm)	$[\text{Cr(III)}]_{96}$ (mg/g)	$[\text{Cr(III)}]_0 -$ $[\text{Cr(III)}]_{96}$ (mg/g)
S ₀ blank)	2,51	0,061	500X	0,0000	1383,00	1,383	0,0000
S ₁	3,27	0,038	500X	0,1016	907,50	0,9075	0,4755
S ₂	3,51	0,031	500X	0,2503	708,00	0,708	0,6750
S ₃	3,70	0,021	500X	0,5018	478,00	0,478	0,9050
S ₄	3,98	0,095	200X	1,0030	1054,20	1,0542	0,3288

Όπου: A η απορρόφηση, DI η διαλυτότητα, Μάζα HAp(g), η μάζα του Υδροξυαπατίτη σε g, $[\text{Cr(III)}]_{96}$ (ppm), η συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα σε ppm, $[\text{Cr(III)}]_{96}$ (mg/g) η συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα σε mg/g και $[\text{Cr(III)}]_0 - [\text{Cr(III)}]_{96}$ (mg/g) η μάζα που απορροφήθηκε από τον Υδροξυαπατίτη σε mg/g

Ακόμη, στον πίνακα 8.2 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σε τρισθενές χρώμιο οι οποίες μετρήθηκαν για διαφορετικές ποσότητες προσροφητή (adsorbent). Από τις τιμές των συγκεντρώσεων $[\text{Cr(III)}]_{96}$ στις διαφορετικές ποσότητες υδροξυαπατίτη, υπολογίστηκε ο λόγος $[\text{Cr(III)}]_{96}/[\text{Cr(III)}]_0$ και τα αποτελέσματα αναπαρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με τη μάζα του προσροφητή, στην Εικόνα 8.4.



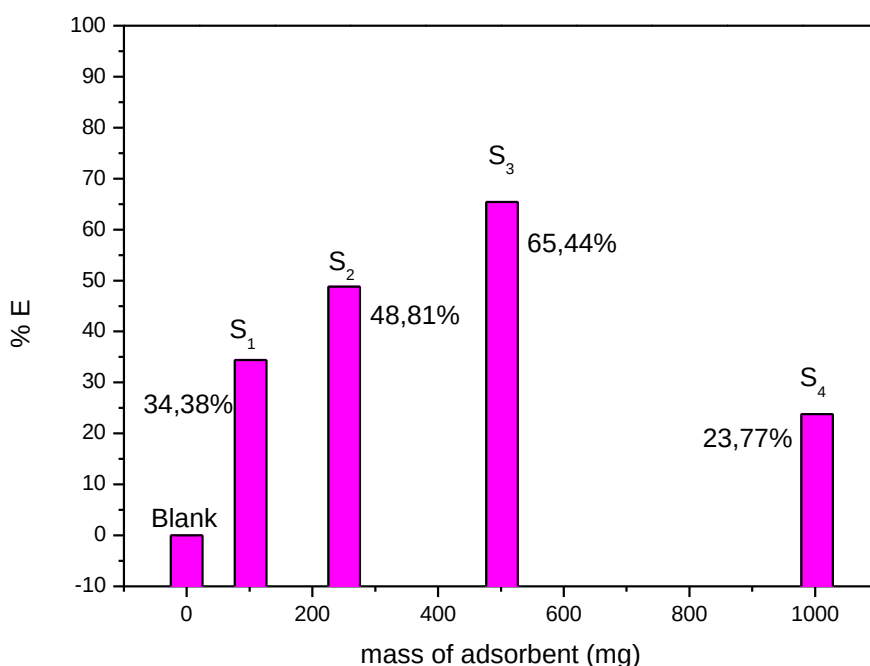
Εικόνα 8.4: Ποσότητα προσροφούμενου Cr(III)/g $[Cr(III)]_0 - [Cr(III)]_{96}$ (mg/g) συναρτήσει της μάζας (mg) του προσροφητή (υδροξυαπατίτη)

Παρατηρώντας την εικόνα 8.4, φαίνεται πως η προσροφημένη ποσότητα Cr(III) $[Cr(III)]_0 - [Cr(III)]_{96}$ (mg/g) αυξάνεται όσο αυξάνεται η μάζα του υδροξυαπατίτη, μέχρι τα ~500 mg (S₁, S₂, S₃), ενώ με περαιτέρω αύξηση της μάζας (S₄) η προσρόφηση μειώνεται αρκετά.

Η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου E%, υπολογίστηκε για τις διάφορες τιμές της μάζας του προσροφητή, από τη σχέση 8.2. Οι τιμές του E% που προέκυψαν από αυτή τη σχέση, αναπαρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με τη μάζα του προσροφητή, στην Εικόνα 8.5.

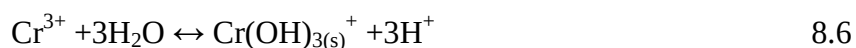
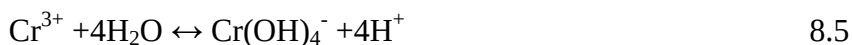
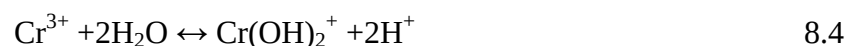
$$E\% = \frac{[Cr(III)]_0 - [Cr(III)]_{96}}{[Cr(III)]_0} * 100\% \quad (8.2)$$

Όπου: $[Cr(III)]_0$ = η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του τρισθενούς χρωμίου, $[Cr(III)]_{96}$ = η συγκέντρωση του διαλύματος μετά από 96 ώρες αντίδρασης με τον υδροξυαπατίτη.



Εικόνα 8.5: Ποσοστιαία μεταβολή της % προσρόφησης (E) του τρισθενούς χρωμίου για διάφορες ποσότητες του προσροφητή (υδροξυαπατίτη) μετά από 96 ώρες.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ανάλογα με την τιμή του pH στο διάλυμα, σχηματίζονται διαφορετικά είδη ιόντων Cr(III) [348]–[350] με βάση τις αντιδράσεις που ακολουθούν:



Η πρώτη αντίδραση παράγει $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ και πρωτόνια τα οποία συμβάλλουν στην αυξημένη οξύτητα του διαλύματος Cr(III). Σε περίπτωση που το Cr^{3+} έχει προσροφηθεί, η πρώτη αντίδραση προχωρά προς τα αριστερά, οδηγώντας έτσι στην εξάντληση των πρωτονίων και ως εκ τούτου αύξηση στην τιμή του pH. Σε αντίθετη περίπτωση, εάν το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ προσροφάται, η αντίδραση προχωρά προς τα δεξιά και κατ' αυτόν τον τρόπο το διάλυμα γίνεται πιο όξινο. Ωστόσο, το pH ενός διαλύματος

είναι δυνατόν να μεταβάλλεται εξαιτίας της απελευθέρωσης ή/και της πρόσληψης πρωτονίων. Κατά συνέπεια, τα είδη $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ κυριαρχούν στις τιμές του pH οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα από 6 και 8, ενώ είδη όπως τα $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ και Cr^{3+} είναι κυρίαρχα σε περισσότερο όξινες συνθήκες. Συνήθως σε αλκαλικές συνθήκες είναι πιο σύνηθες να βρίσκονται τα είδη $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ και το $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$

Η απομάκρυνση του χρωμίου ως συνάρτηση του pH έχει διερευνηθεί για τιμές του pH 2-6 και η ρόφηση των ειδών του τρισθενούς χρωμίου αυξάνεται καθώς αυξάνουν οι τιμές του pH από 2 έως 6. Παράλληλα, οι Ramos et al [348] διαπίστωσαν ότι σε τιμές pH χαμηλότερες του 2, το τρισθενές χρώμιο δεν προσροφάται, ενώ σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6,4 το οποίο θεωρείται ως όριο, δεν έχουν προκύψει έρευνες, εξαιτίας της πιθανότητας κατακρήμνισης του Cr(III) [350], [351], [352]. Ακόμη, σύμφωνα με τους Rivera-Utrilla et al [353], οι οποίοι υπολόγισαν την κατανομή των ειδών Cr (III) σε υδατικά διαλύματα με διαφορετικές τιμές pH, στην εργασία τους με προσροφητή τον ενεργό άνθρακα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σε pH=2, σχεδόν ολόκληρο το Cr (III) υπήρχε ως κατιόν Cr^{3+} (εξαϋδρικό), ενώ στο pH=12 υπήρχε ως ανιόν $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Σε pH 4, το κυρίαρχο είδος ήταν Cr^{3+} , σε μικρότερη ποσότητα το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (38.60%) και σε ακόμη πιο μικρή το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, ενώ σε pH=6 τα κυρίαρχα είδη ήταν το $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ με ποσοστό 60,61% και το $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ σε ποσοστό 38,24%. Οι μικρότερες τιμές της προσρόφησης οι οποίες παρατηρούνται σε χαμηλές τιμές pH, αποδίδονται στον ανταγωνισμό μεταξύ των πρωτονίων και του τρισθενούς χρωμίου (Cr^{3+}) για τις διαθέσιμες θέσεις σύνδεσης στον άνθρακα. Σε αυτές τις τιμές pH, όλα τα είδη Cr(III) είναι κατιονικά και οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις στη διαδικασία προσρόφησης πιθανότατα είναι ηλεκτική-ηλεκτροστατική στις ιονισμένες όξινες θέσεις. Εξάγεται, δηλαδή, το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση αυξάνεται στο εύρος του 4-6.

Από την άλλη, ελάχιστες είναι οι έρευνες οι οποίες ως προσροφητικό μέσο (adsorbate) χρησιμοποιούν υδροξυαπατίτη για την προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου και ιδιαίτερα με τη μορφή που συντέθηκε εργαστηριακά στην παρούσα διατριβή. Οι Pan et al. [354] στην εργασία τους, οι οποίοι χρησιμοποίησαν οστά θαλασσινών, συγκεκριμένα σουπιάς, για την παραγωγή υβριδικών υλικών οστικού άνθρακα (carbo animalis) με σκοπό την προσρόφηση Co(II) από υδατικό διάλυμα, αποκάλυψαν ότι η ικανότητα προσρόφησης ευνοείται σε τιμές pH 2 έως 4, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές, pH 4-8, παρέμεινε σταθερή. Ο μηχανισμός προσρόφησης που προτάθηκε

περιλαμβάνει την ανταλλαγή ιόντων επειδή η συγκέντρωση του Ca^{2+} στο διάλυμα αυξήθηκε κατά την προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων. Έτσι, τα κατιόντα Ca^{2+} ανταλλάχθηκαν από τον υδροξυαπατίτη που περιέχεται στο οστό της σουπιάς στο διάλυμα και τα κατιόντα μετάλλων στην αντίθετη κατεύθυνση [355]–[357].

Ωστόσο, οι Fores-Cano, et al. [357] υποστηρίζουν ότι η προσρόφηση των ειδών τρισθενούς χρωμίου δεν οφείλεται στην ιοντοανταλλαγή των πρωτονίων H^+ στο διάλυμα από την επιφάνεια του προσροφητή, διότι η συγκέντρωση των πρωτονίων H^+ του διαλύματος μειώνεται κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Επιπλέον, αντικρούουν την άποψη ότι η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αφού τα κατιονικά είδη Cr^{3+} , CrOH_2 και $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ απωθούνται από τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του υλικού.

Με βάση τα παραπάνω, είναι εμφανές ότι τόσο η θερμοκρασία όσο και το pH του διαλύματος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου. Επιπλέον, είναι σημαντικό το γεγονός ότι η αύξηση της μάζας του υδροξυαπατίτη ευνοεί την αύξηση του pH στο διάλυμα και επιφέρει μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης. Σε καθένα από τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε σχεδόν η διπλάσια ποσότητα υδροξυαπατίτη από το προηγούμενο, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την τιμή του pH των διαλυμάτων, και κατά συνέπεια τα ποσοστά της προσρόφησης. Το δείγμα S_3 το οποίο περιέχει 0,5018 g HA σε 50mL υδατικού διαλύματος τρισθενούς χρωμίου εμφανίζει τη μέγιστη προσρόφηση. Δηλαδή, φαίνεται ότι η προσρόφηση αυξάνει μέχρι το σημείο S_3 , στο οποίο το ποσοστό της προσρόφησης είναι το μέγιστο. Περαιτέρω προσθήκη μάζας υδροξυαπατίτη έχει ως συνέπεια τα προσροφώμενα επίπεδα να έχουν πτωτική τάση, αφού πέρα από το επιφανειακό στρώμα, η διαδικασία σταματά. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας για μεγαλύτερες ποσότητες υδροξυαπατίτη (δείγμα S_4) πιθανόν να οφείλεται στην πυκνή διασπορά- συσσωρευση σωματιδίων[358] του προσροφητή στο διάλυμα του χρωμίου η οποία μπορεί να συνεπάγεται την μείωση της κινητικότητας/προσβασιμότητας των ιόντων του χρωμίου στην επιφάνεια του υδροξυαπατίτη[358], [359]. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τους Ghasemi et al[359], η αύξηση της μάζας του προσροφητή, ενισχύει την πιθανότητα σύγκρουσης των σωματιδίων μεταξύ τους, προκαλώντας συσσωματώματα ή και σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της σταθερότητας και

χημικής αλληλεπίδρασης, οδηγώντας σε μείωση της επιφανειακής επαφής ανάμεσα στο προσροφητικό μέσο και του προσροφήματος.

Ο μηχανισμός προσρόφησης ιόντων τρισθενούς χρωμίου Cr(III) από τον υδροξυαπατίτη αναμφισβήτητα οφείλεται στις τιμές του pH. Στην περίπτωση των εν λόγω πειραματικών δεδομένων, η ικανότητα προσρόφησης ευνοήθηκε σημαντικά από τις τιμές του pH, στο εύρος τιμών pH 3-5, οι οποίες συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για την προσρόφηση του Cr(III) [350], [357]. Τα είδη του τρισθενούς χρωμίου τα οποία είναι παρόντα στο διάλυμα ήταν το Cr^{3+} , CrOH^{2+} και $\text{Cr}(\text{OH})_4^{5+}$. Σε παλαιότερες έρευνες έχει διατυπωθεί η υπόθεση ότι και τα τρία αυτά είδη προσροφώνται στην επιφάνεια του υδροξυαπατίτη, και κυρίως με τη μορφή CrOH^{2+} .

Με βάση βιβλιογραφικές αναφορές ο μηχανισμός προσρόφησης των ειδών του Cr(III) στον υδροξυαπατίτη είναι πιθανό να είναι μια αντίδραση ιοντοανταλλαγής, όπου το δεσμευμένο Ca^{2+} στο PO_4^{3-} απελευθερώνεται από τον υδροξυαπατίτη και τα κατιονικά είδη Cr(III) ανταλλάσσονται από το διάλυμα. Ακόμη, είναι πιθανό να πρόκειται για μια αντίδραση υποκατάστασης, διαδικασία παρόμοια με την αντίδραση ιοντοανταλλαγής, μόνο που σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση είναι μη αναστρέψιμη. Επίσης, μπορεί να περιλαμβάνει και χημική δέσμευση των ιόντων του τρισθενούς χρωμίου [357]. Τα ιόντα Cr(III) μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του υδροξυαπατίτη σχηματίζοντας δεσμούς με τα φωσφορικά τετράεδρα PO_4^{3-} , με τη μορφή χημικής διασύνδεσης, ενώ παράλληλα, τα κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+}), τα οποία ήταν συνδεδεμένα με τα φωσφορικά τετράεδρα απελευθερώνονται στο διάλυμα.

Σε κάθε περίπτωση η επιτυχής δέσμευση των ιόντων Cr(III), αποτελεί βασική προϋπόθεση και η οποία ικανοποιείται, οδηγώντας στον τελικό στόχο, δηλαδή την ακινητοποίηση του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου, που πρόκειται να αναλυθεί στη συνέχεια.

8.2.1. Προετοιμασία Δειγμάτων για την ακινητοποίηση του ρύπου

Μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που αναλύθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, επόμενος στόχος αποτέλεσε η επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας

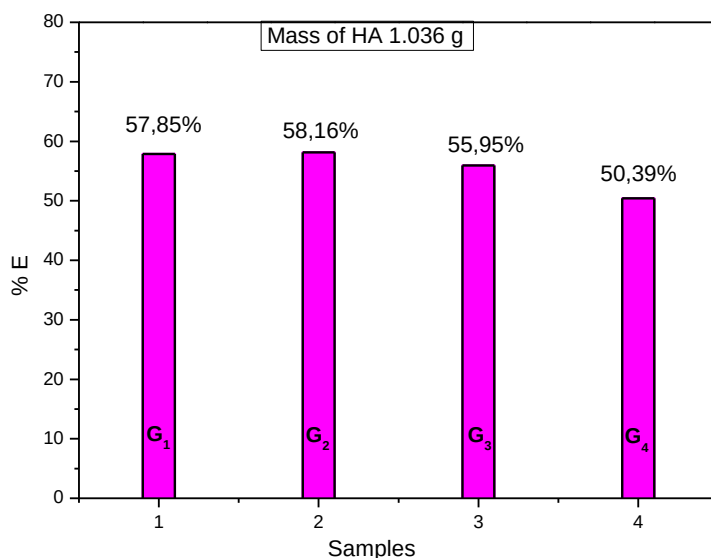
με το δείγμα το οποίο επέδειξε το καλύτερο ποσοστό προσρόφησης τρισθενούς χρωμίου και το οποίο επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί στην ακινητοποίησή του σε φωσφορική ύαλο σιδήρου. Έτσι λοιπόν, χρησιμοποιήθηκε το δείγμα S₃ στο οποίο ο υδροξυαπατίτης, σε 50 ml διαλύματος, προσρόφησε κατά 65% τα ιόντα Cr(III). Κατ' αναλογία τοποθετήθηκε εκ νέου σε τέσσερα δοχεία πολυαιθυλενίου αρχικό διάλυμα χρωμίου και διπλάσια μάζα υδροξυαπατίτη, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε φυγοκέντρωση και ξήρανση των σκονών, τα δε υπερκείμενα υγρά μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ως προς την ομοιογένεια της συγκέντρωσής μεταξύ τους και σε σχέση με την επαναληψιμότητα με το αρχικό πείραμα. Οι ποσότητες και η κωδική ονομασία των δειγμάτων παρατίθενται στον πίνακα 8.2:

Πίνακας 8.2: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης των διαλυμάτων όγκου 100 ml αρχικής συγκέντρωσης [Cr(III)]₀ = 1,383 (mg/g).

Δείγμα	pH	A	DI	Μάζα HAp (g)	[Cr(III)] ₉₆ (ppm),	[Cr(III)] ₉₆ (mg/g),	[Cr(III)] ₀ - [Cr(III)] ₉₆ (mg/g)
S ₀ blank)	2,51	2,766	500	0,0000	1383,0	1,3830	0,0000
G ₁	3,67	5,829	100	1,0036	582,90	0,5829	0,8001
G ₂	3,69	5,787	100	1,0036	578,70	0,5787	0,8043
G ₃	3,50	6,093	100	1,0036	609,30	0,6093	0,7737
G ₄	3,33	6,860	100	1,0036	686,00	0,6860	0,6970

Όπου: A η απορρόφηση, DI η διαλυτότητα, Μάζα HA(g), η μάζα του Υδροξυαπατίτη σε g, [Cr(III)]₉₆ (ppm), η συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα σε ppm, [Cr(III)]₉₆ (mg/g) η συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα σε mg/g και [Cr(III)]₀ - [Cr(III)]₉₆ (mg/g) η μάζα που απορροφήθηκε από τον Υδροξυαπατίτη σε mg/g.

Το ποσοστό της προσρόφησης υπολογίστηκε και πάλι με βάση την εξίσωση 8.2, όπου και παρατηρήθηκε ότι τα τρία πρώτα δείγματα δεν παρουσίασαν σημαντικές αποκλίσεις, ενώ το δείγμα G₄ κατείχε μια μικρή μείωση στο ποσοστό προσρόφησης. Τα ποσοστά (%E) της προσρόφησης του Cr(III) παρουσιάζονται στην εικόνα 8.6:



Εικόνα 8.6: Ποσοστά προσρόφησης Cr(III) στα τέσσερα δείγματα, G₁, G₂, G₃ και G₄

Η μικρή απόκλιση των δειγμάτων από την προηγούμενη πειραματική διαδικασία πιθανότατα οφείλεται στον διπλασιασμό της μάζας αφενός και της ποσότητας του διαλύματος αφετέρου, ενώ ταυτόχρονα η μεταξύ τους απόκλιση, η οποία σε θεωρητικό επίπεδο θα έπρεπε να ήταν η ίδια, επιβεβαιώνει ότι η διαδικασία της προσρόφησης αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία στην οποία το περιθώριο του πειραματικού σφάλματος είναι μεγάλο. Από τα τέσσερα δείγματα, για το επόμενο στάδιο, εκείνο δηλαδή της ακινητοποίησης του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου, χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα G₁ και G₂.

8.3 Ακινητοποίηση του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου-Υαλοποίηση

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η ύαλος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$ επιλέχθηκε προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα υποδοχής για την ακινητοποίηση του

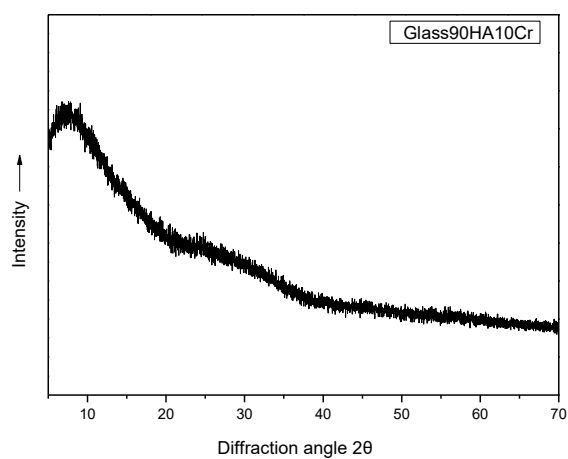
προσροφημένου Cr(III) σε υδροξυαπατίτη. Η νέα ύαλος που παρασκευάστηκε θα αναφέρεται ως **Glass90HA10Cr** καθώς πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν κατά 90% κ.β. η ύαλος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$ και κατά 10%κ.β. ο υδροξυαπατίτη με το προσροφημένο Cr(III). Στον πίνακα 8.3 παρατίθενται οι ακριβείς ποσότητες των πρώτων υλών.

Πίνακας 8.3: Ακριβείς συστάσεις του υαλοποιημένου δείγματος

Ονομασία δείγματος	Fe_2O_3 (g)	P_2O_5 (g)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Glass90HA10Cr	5,74884	14,2621	5,0231
Glass90HA10	5,74884	14,2621	5,0231

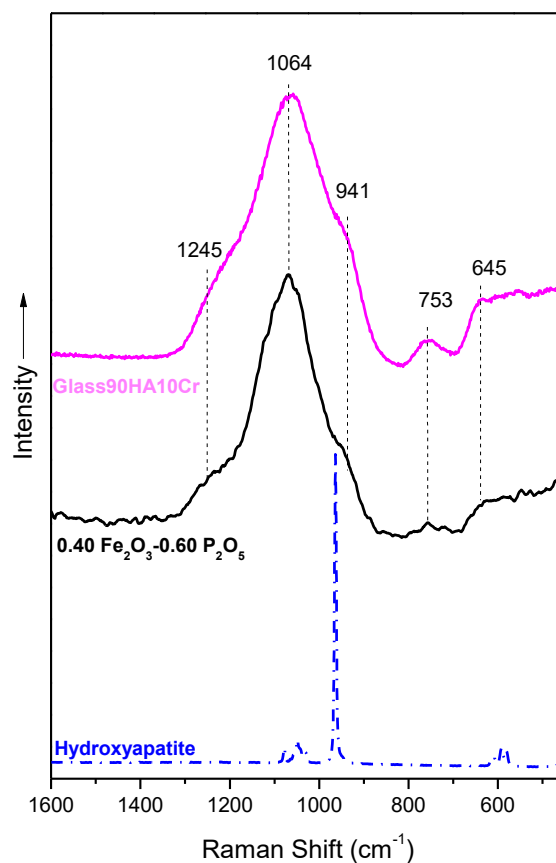
8.3.1 Περίθλαση ακτινών- X

Στην εικόνα 8.7 δείχνεται το ακτινογράφημα ακτινών X του δείγματος Glass90HA10Cr που παρασκευάστηκε. Όπως είναι εμφανές, πρόκειται για ένα άμορφο υλικό, το οποίο εμφανίζει δύο ευρείες ανακλάσεις σε γωνία 2θ μεταξύ 18-40°. Η ύαλος, όπως άλλωστε και όλα τα άμορφα υλικά, δεν παρουσιάζουν πολλές ανακλάσεις, αλλά μία με δύο εξαιτίας των βασικών δομικών μονάδων περιορισμένης έκτασης που περιέχουν. Η απουσία οξείων κορυφών πιστοποιεί επίσης ότι δεν πρόκειται για ένα κρυσταλλικό υλικό με τάξη ευρείας έκτασης, αλλά για μία ύαλο.



Εικόνα 8.6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της υάλου Glass90HA10Cr.

8.3.2 Φασματοσκοπία Raman



Εικόνα 8.8: Φάσματα Raman της υάλου Glass90HA10Cr, 0.40 Fe₂O₃- 0.60 P₂O₅ και του υδροξυαπατίτη [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂].

Στην εικόνα 8.8 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της υάλου Glass90HA10Cr, καθώς επίσης συγκριτικά και τα φάσματα της υάλου 0.40Fe₂O₃-0.60P₂O₅ και του υδροξυαπατίτη. Όπως παρατηρείται, τα φάσματα των δύο υάλων είναι παρόμοια και εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές ταινίες Raman των φωσφορικών υάλων σιδήρου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στα κεφάλαια 5,6 και 7. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα φάσματα παρουσιάζουν μία ισχυρή έντασης ταινία στους 1064 cm⁻¹ που αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης P-O⁻ των μονάδων Q¹ [4], [154], [155], [157], [158], [209]. Στις συμμετρικές εκτάσεις των γεφυρών ν_s(P-O-P) των ίδιων μονάδων

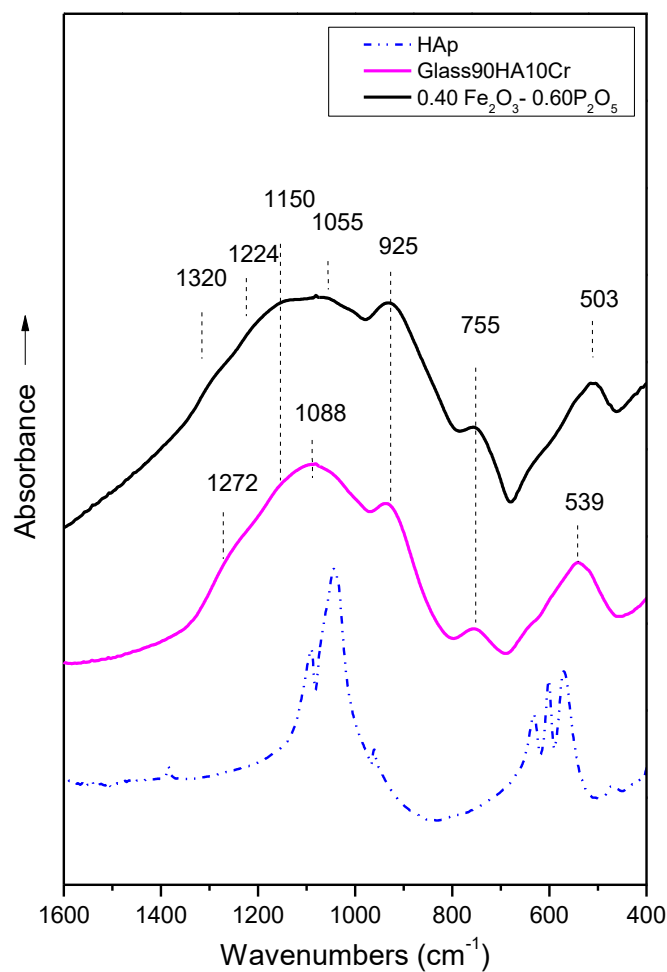
αποδίδεται και η ταινία στους 753 cm^{-1} . [4], [144], [151], [153], [155], [157], [158], [160], [161], [209]. Επίσης τα δύο φάσματα παρουσιάζουν έναν ώμο στους 1245 cm^{-1} που αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των τερματικών δεσμών P-O^- (μη γεφυρωμένων οξυγόνων) των μονάδων Q^2 [4], [153]–[155]. Ο ώμος που παρατηρείται στους 941 cm^{-1} , αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O^- των απομονωμένων φωσφορικών μονάδων Q^0 , [4], [144], [151], [153]–[155], [157], [159]–[167], [209], [158]. Τέλος, η ταινία στους 629 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα των συμμετρικών εκτάσεων των γεφυρών $\nu_s(\text{P-O-P})$ των γεφυρωμένων οξυγόνων [4], [155], [157], [159] που υπάρχουν στις φωσφορικές μονάδες Q^2 και συνδέουν τα τετράεδρα.

Από τη σύγκριση των φασμάτων, η πιο σημαντική διαφορά που παρατηρείται, είναι η ένταση της ταινίας στους 941 cm^{-1} , η οποία φαίνεται σημαντικά αυξημένη στο φάσμα της υάλου Glass90HA10Cr.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μεγαλύτερης έντασης ταινία του υδροξυαπατίτη εμφανίζεται στους 963 cm^{-1} και αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης του δεσμού P-O^- των απομονωμένων τετραέδρων $(\text{PO}_4)^{3-}$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιώντας τον υδροξυαπατίτη ως μια εκ των πρώτων υλών (οι υπόλοιπες είναι το οξείδιο του σιδήρου και το όξινο φωσφορικό αμμώνιο ως πηγή P_2O_5) αυξάνεται σημαντικά ο βαθμός τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος στην τελική υάλου Glass90HA10Cr, καθώς ο υδροξυαπατίτης εμφανίζει λόγο οξειδίου τροποποιητή (CaO) προς υαλοσχηματιστή (P_2O_5) ~ 1.67 . Η τιμή αυτή σε σχέση με την αντίστοιχη μιας υάλου σύστασης $0.40\text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{ P}_2\text{O}_5$ με υποθετικά όλο τον σίδηρο δισθενή, είναι αρκετά μεγαλύτερη (1.67 αντί 0.67). Επομένως είναι λογικό να εμφανίζεται μια αύξηση του βαθμού τροποποίησης και της αύξησης των ορθοφωσφορικών μονάδων. Αναλυτικά, η υάλος με σύσταση $0.40\text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{ P}_2\text{O}_5$ έχει τα χαρακτηριστικά μιας δομής η οποία κυριαρχείται από πυροφωσφορικές μονάδες $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ [239]. Φαίνεται λοιπόν ότι η αντικατάσταση της υάλου κατά 10% από υδροξυαπατίτη, μεταβάλλει τη δομική εικόνα της υάλου προς υψηλότερο βαθμό τροποποίησης, από πυρο-φωσφορική σε ορθο-φωσφορική. Για το λόγο αυτό φαίνεται να υπάρχει επίσης αύξηση των πυρο-μονάδων. Ακόμη, στα φάσματα της εικόνας 8.8 παρατηρείται και μια αύξηση του ώμου στους 1245 cm^{-1} που αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ των μη γεφυρωμένων οξυγόνων των μονάδων Q^2 , ωστόσο αυτό πιθανότατα συμβαίνει λόγω της ανακατανομής των

μονάδων FeO_4 και FeO_6 στις φωσφορικές αλυσίδες που δρουν ανταγωνιστικά με κατιόντα Ca^{2+} .

8.3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου



Εικόνα 8.9: Φάσματα Υπερύθρου των υάλων Glass90HA10Cr, 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 και του υδροξυαπατίτη [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$].

Όπως είναι εμφανές στην εικόνα 8.9, τα φάσματα των υάλων 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 και Glass90HA10Cr παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των

φωσφορικών υάλων σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, η ισχυρή έντασης ταινία στους 925 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες εκτάσεις των γεφυρών $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ των φωσφορικών δομικών μονάδων Q^n ($n=1,2,3$) [146], [172]–[178], [180]. Στις συμμετρικές εκτάσεις των γεφυρών P-O-P , των ίδιων μονάδων οφείλεται επίσης και η ταινία στους 755 cm^{-1} [164], [173], [177]–[180]. Η ταινία στους 1055 cm^{-1} οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης P-O^- των μονάδων Q^n [150], [170], [177], [182]–[187]. Ωστόσο τα φάσματα συγκριτικά εμφανίζουν μικρές μετατοπίσεις στις θέσεις των ταινιών και στην ένταση των απορροφήσεων, π.χ. η ταινία στους 503 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος (O-P-O δονήσεις κάμψης) [149], [164], [170]–[172], [176]–[178], [181] ή δονήσεις $(\text{PO}_4)^{3-}$ των απομονωμένων μονάδων Q^0 [171], [174], [183], [184] φαίνεται να μετατοπίζεται στους 539 cm^{-1} . Η απορρόφηση της ταινίας στους 1088 cm^{-1} (αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O^- , κυρίως των μονάδων Q^1 με συνεισφορά των αντίστοιχων δονήσεων των μονάδων Q^0 στις χαμηλές συχνότητες) αυξάνει σημαντικά. Παράλληλα ο ώμος στους 1224 cm^{-1} (ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των Q^2 φωσφορικών μονάδων, $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^{-1})$) [146], [151], [164], [173], [179], [181], μετατοπίζεται στους 1272 cm^{-1} . Όλα αυτά τα φασματικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται για την ύαλο Glass90HA10Cr, είναι ενδεικτικά μιας δομής αντίστοιχης του υδροξυαπατίτη όπως χαρακτηριστικά παρατηρείται έμμεσα στην εικόνα 8.9. Συγκεκριμένα στο φάσμα του υδροξυαπατίτη οι μεγαλύτερης έντασης ταινίες εμφανίζονται στους 1047 cm^{-1} και 1093 cm^{-1} , (ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των φωσφορικών τετραέδρων PO_4^{3-}), όπως επίσης και στους 568 cm^{-1} και 600 cm^{-1} (των δονήσεων κάμψης). Η δομή του υδροξυαπατίτη εμφανίζει μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης από αυτόν που έχει η αρχική ύαλος με σύσταση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$, επομένως μεγαλύτερη τροποποίηση θα παρουσιάζει και η δομή της ύαλου Glass90HA10Cr.

8.3.4. Δοκιμές Έκπλυσης

Οι δοκιμές έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία περιελάμβαναν την Ευρωπαϊκή τυποποιημένη μέθοδο EN 12457-2 και τη μέθοδο των ΗΠΑ TCLP 1311. Οι μάζες των υάλων, το είδος και το pH των διαλυμάτων δίδονται στον πίνακα 8.4:

Πίνακας 8.4 : Συνθήκες Δοκιμών Έκπλυσης

European Standard Leaching Test EN 124572 (CEN, 2002)							
ΔΙΑΛΥΜΑ	Λόγος (L/Kg)	Αρχικό pH Διαλύματος	Τελικό pH Διαλύ- ματος	Αρχική Μάζα Υάλου (g)	Τελική Μάζα Υάλου (g)	Όγκος Διαλύμα- τος (ml)	Χρόνος Παραμο- νής (hours)
ΑΠΙΟΝΙ ΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	10	7	7	0,24	0,24	2,4	24
TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure- US EPA, 1992)							
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	20	2.7	2,87	0,24	0,24	4,8	18

Η αρχική παρατήρηση από τον πίνακα 8.4 είναι ότι οι τιμές του pH, μετά το πέρας των δεκαοκτώ (18 h) και εικοσιτεσσάρων (24 h) ωρών αντίστοιχα, δεν μεταβλήθηκαν παρά ελάχιστα, ενώ ταυτόχρονα η μάζα των υάλων δε μειώθηκε. Αυτό αποτελεί ίσως μια πρώτη απόδειξη ότι η ύαλος δεν υδρολύθηκε, απελευθερώνοντας υδατοδιαλυτές φάσεις στο διάλυμα που να επηρέασαν τις τιμές του pH. Για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, προκειμένου να καταστεί σαφές εάν ιόντα τρισθενούς χρωμίου διέφυγαν στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης παρουσιάζονται στον πίνακα 8.5.

Πίνακας 8.5: Αποτελέσματα φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης των υπερκείμενων διαλυμάτων μετά τις δοκιμές έκπλυσης.

Ονομασία Δείγματος	Συγκέντρωση Διαλύματος (μg/ml)	Μέση απορρόφηση	Επαναλήψεις	
Glass90HA10Cr _LT18h acid	ND*	-0,0014	-0,0002	-0,0032
			-0,0005	-0,0006
			-0,0003	-0,0020
			-0,0020	-0,0007
			-0,0005	-0,0025
Glass90HA10Cr _LT24h water	ND*	-0,0018	-0,0020	-0,0023
			-0,0011	-0,0001
			-0,0022	-0,0014
			-0,0013	-0,0040
			-0,0018	-0,0015
Glass90HA10Cr _LT102h acid	0,052	0,0011	0,0078	0,0003
			0,0050	-0,0010
			-0,0013	0,0003
			0,0010	0,0013
			-0,0008	-0,0012

* ND: Not diluted (Δεν αραιώθηκε, καθώς δεν υπήρχε ικανή συγκέντρωση τρισθενούς χρωμίου στο διάλυμα)

Από τα παραπάνω αποτελέσματα πιστοποιείται ότι στις 18 και 24 ώρες ιόντα τρισθενούς χρωμίου δεν διέφυγαν του διαλύματος, γι' αυτό άλλωστε και οι τιμές της απορρόφησης αφενός είναι αρνητικές και αφετέρου δεν ήταν δυνατόν να καθοριστεί τιμή αραίωσης. Η σύσταση της υάλου Glass90HA10Cr αποτελείται κατά 90% κ.β. από ύαλο $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$, η οποία έχει εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα λόγω της μερικής αντικατάστασης των δεσμών P–O–P από πιο ανθεκτικούς στην ενυδάτωση δεσμούς P–O–Fe [152]. Παράλληλα, το φωσφορικό δίκτυο διαμορφώνεται από μια πυροφωσφορική στοιχειομετρία [187], [239], στην οποία ο αριθμός των δεσμών P–O–Fe είναι κυρίαρχος και ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων P–O–P είναι περιορισμένος [152], [219]. Ακόμη, η συγκεκριμένη ύαλος έχει παρασκευαστεί με αντικατάσταση της υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$, από 10% HA κ.β. Τόσο ο φώσφορος (P) όσο κυρίως το ασβέστιο (Ca^{2+}) που περιέχει η ύαλος Glass90HA10Cr, είναι στοιχεία τα οποία αναμένεται να υδρολυθούν πολύ εύκολα, σχηματίζοντας υδατοδιαλυτές φάσεις στο διάλυμα [143], [360], [361]. Η μη ανίχνευσή τους στο διάλυμα σημαίνει αρχικά ότι η δομή της υάλου είναι εξαιρετικά ανθεκτική, αλλά και οι δεσμοί του υαλώδους πλέγματός της είναι δύσκολο να διαρρηχθούν, καθώς η προσθήκη υδροξυαπατίτη βοηθάει στη δημιουργία υψηλού

βαθμού τροποποίησης φωσφορικών δομών (κυρίως πυρο- και ορθο- φωσφορικής στοιχειομετρίας). Οι δομές αυτές εμφανίζουν σημαντική ανθεκτικότητα στην διάβρωση από υδατικά διαλύματα, δεν υφίστανται σημαντική ιοντανταλλαγή και λειτουργούν ως φράγμα για την διάχυση των μορίων του νερού ή του οξικού οξέως στο εσωτερικό της υάλου.

Για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, η υάλος Glass90HA10Cr παρέμεινε στο οξικό οξύ, ογδόντα τέσσερις (84 h) επιπλέον ώρες και στο υπερκείμενο διάλυμα πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα δείχνονται στον πίνακα 8.5. Παρατηρείται ότι η ποσότητα του χρωμίου που διέφυγε από τη υάλο Glass90HA10Cr μετά από τρεις ημέρες παραμονής σε όξινο περιβάλλον ήταν ελάχιστη, για την ακρίβεια 0,052 ppm ή 0,0052 mg/g.

8.3.5. Χημική ανθεκτικότητα

Στον Πίνακα 8.6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των υάλων Glass90HA10Cr και Glass90HA10. Η δεύτερη υάλος έχει ακριβώς την ίδια σύσταση με την πρώτη, μόνο που στην περίπτωση της δεν είχαν προηγηθεί τα πειράματα προσρόφησης τρισθενούς χρωμίου, τα οποία αναλυτικά παρατέθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Παρασκευάστηκε αφενός για να εξακριβωθεί αρχικά η υαλώδης φύση του συστήματος και αφετέρου για να αποτελέσει δείγμα σύγκρισης ως προς τη χημική ανθεκτικότητα της υάλου Glass90HA10Cr .

Τα δεδομένα του πίνακα χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (DR) και του $\log_{DR}$, με βάση την παρακάτω σχέση:

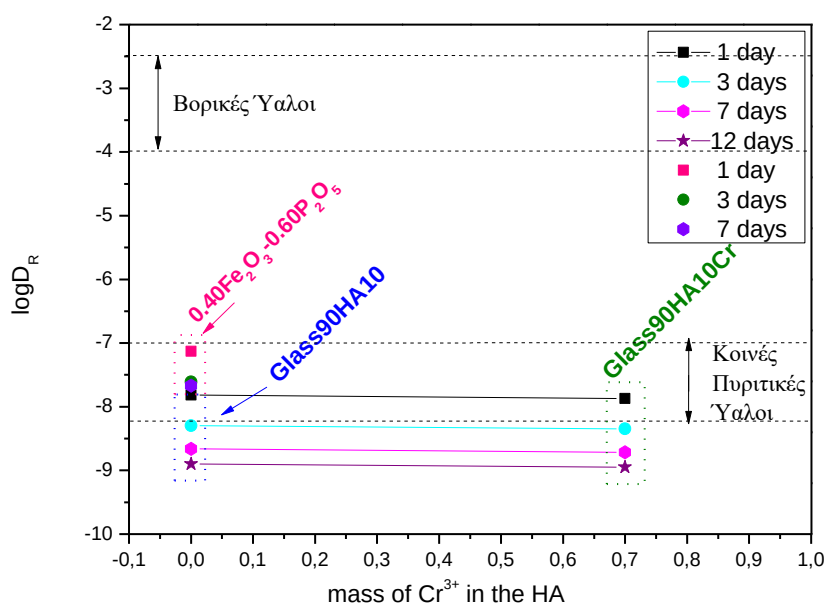
$$\text{LogDR} == \log \frac{DW}{S \cdot t} \quad (4.5)$$

όπου DW είναι η απώλεια βάρους σε g, S είναι η επιφάνεια του δοκιμίου σε cm^2 , και t είναι ο χρόνος σε min.

Πίνακας 8.6: Πειραματικά δεδομένα και τιμές χημικής ανθεκτικότητας των υάλων Glass90HA10C και Glass90HA10Cr.

Glass90HA10							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,3088	0,3088	0,457	0,0000	658,2860	1,519E-08	-7,818
3		0,4887	0,457	0,0001	1974,8576	5,0636E-09	-8,295
7		0,4877	0,457	0,0001	4608,0000	2,1701E-09	-8,663
12		0,4876	0,457	0,0002	7899,4290	1,2659E-09	-8,897
Glass90HA10Cr							
ΗΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,4878	0,4878	0,514	0,0000	740,571	1,3503E-08	-7,8695
3		0,4878	0,514	0,0000	2221,714	4,5010E-09	-8,3466
7		0,4877	0,514	0,0000	5184,000	1,9290E-09	-8,71466
12		0,4876	0,514	0,0002	8886,850	1,1252E-09	-8,94874

Στην Εικόνα 8.10 παρατίθεται η εξάρτηση της D_R από το περιεχόμενο σε Cr³⁺ στη σκόνη υδροξυαπατίτη, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 8.3 των φωσφορικών υάλων Glass90HA10 και Glass90HA10Cr, για μία, τρεις, επτά και δώδεκα ημέρες σε απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C. Όπως φαίνεται και για τις δύο υάλους η απώλεια μάζας είναι μηδενική την πρώτη ημέρα έκθεσης και ελάχιστη για τις επόμενες ημέρες.



Εικόνα 8.9: Εξάρτηση της ταχύτητας διαλυτοποίησης D_R των υάλων $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$, Glass90HA10Cr και Glass90HA10, για μία, τρεις, επτά και δώδεκα ημέρες σε αποσταγμένο νερό θερμοκρασίας 90°C . Δείχνονται επίσης συγκριτικά δεδομένα οι περιοχές $\log D_R$ για βορικές και πυριτικές υάλους από την βιβλιογραφία.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους, οι φωσφορικές υάλτοι σιδήρου περιλαμβάνουν ένα μείγμα δισθενών και τρισθενών ιόντων σιδήρου, ωστόσο η χημική ανθεκτικότητα δεν εμφανίζεται ιδιαίτερα ευαίσθητη σε αυτή την αναλογία, (ιδιαίτερα για το εκτενώς μελετημένο σύστημα $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$). [25], [30], [174]. Η μικρή μείωση στο ρυθμό διάλυσης με αύξηση του χρόνου παραμονής, φαίνεται χαρακτηριστική για τις φωσφορικές υάλους σιδήρου και γενικώς οφείλεται στο προστατευτικό στρώμα το οποίο είναι πλούσιο σε σίδηρο στην επιφάνεια της υάλου στα αρχικά στάδια της αντίδρασης και επιβραδύνει το ρυθμό διάλυσης [2], [219], [256]. Βάσει μελετών έχει προταθεί ότι η εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων σιδήρου οφείλεται στην αντικατάσταση των δεσμών P–O–P από πιο ανθεκτικούς στην υδρόλυση δεσμούς P–O–Fe [152], [187].

Είναι επίσης γνωστό ότι η προσθήκη αλκαλίων μειώνει τη χημική ανθεκτικότητα, ενώ η προσθήκη αλκαλικών γαιών ή άλλων δισθενών κατιόντων αυξάνει την ανθεκτικότητα σε ένα επίπεδο ανώτερο από το υψηλότερο της βασικής υάλου. Η χωρητικότητα των υάλων να ενσωματώσουν μονοσθενή και δισθενή

κατιόντα και ακόμη πιο συγκεκριμένα μεγάλα κατιόντα με χαμηλή ένταση πεδίου, είναι μεγάλη. Υψηλά τροποποιημένες ύαλοι οι οποίες περιέχουν δισθενή κατιόντα κατά κοινή ομολογία επιδεικνύουν μεγάλη υδατική ανθεκτικότητα, πολύ μεγαλύτερη από την ίδια την ύαλο [19].

Στην περίπτωση των υάλων Glass90HA10 και Glass90HA10Cr, η τελική στοιχειομετρία προέκυψε από την αντικατάσταση της βασικής ύαλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$ με 10% κ.β. ποσότητας υδροξυαπατίτη με ή χωρίς προσροφημένη ποσότητα τρισθενούς χρωμίου.

Το αποτέλεσμα δείχνει ότι και οι δύο ύαλοι παρουσιάζουν μικρότερους ρυθμούς διάλυσης σε σχέση με τη φωσφορική ύαλο σιδήρου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60\text{P}_2\text{O}_5$. Η ύαλος Glass90HA10Cr παρουσιάζει ελάχιστα πιο χαμηλές τιμές ρυθμού διάλυσης σε σχέση με την ύαλο Glass90HA10. Με βάση τη δομική διερεύνηση για τις ύαλους που πραγματοποιήθηκε, οι φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου επιβεβαίωσαν ότι το φωσφορικό δίκτυο φαίνεται να τροποποιείται σε μια δομή η οποία είναι πιο κοντά στην ορθοφωσφορική, με τις πυρο- και μετα- φωσφορικές ομάδες να ανιχνεύονται επίσης. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση των απομονωμένων φωσφορικών τετραέδρων PO_4^{3-} με την προσθήκη του υδροξυαπατίτη [19], [362].

Προηγούμενες μελέτες, [30], [148], [192], [219] έδειξαν ότι οι ομάδες P_2O_7 και PO_4 είναι πιο ανθεκτικές στην υδρόλυση από τις μεταφωσφορικές ομάδες καθώς οι τελευταίες περιέχουν περισσότερες γέφυρες P-O-P που υδρολύονται πιο εύκολα. Με βάση αυτή την υπόθεση, η μικρή αύξηση των φωσφορικών απομονωμένων τετραέδρων ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλονται κατιόντα σιδήρου, σχηματίζοντας γέφυρες P-O-Fe ή ιοντικούς δεσμούς $\text{P-O}^-\dots\text{Fe}$, αυξάνει την ισχύ των δεσμών και των αλληλεπιδράσεων κατιόντων-πλέγματος και οδηγεί σε αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων. Επιπλέον, τα ενδιάμεσα κατιόντα (Me), όπως το Cr^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} , μπορούν να σχηματίζουν δεσμούς Me-O-P [8.37], οι οποίοι είναι αρκετά δύσκολο να υδρολυθούν. Από την άλλη, η αντικατάσταση των δεσμών P-O-P με τους δεσμούς Me-O-P πιθανότατα αυξάνει τις διασταυρούμενες συνδέσεις του πλέγματος της ύαλου, εμποδίζοντας τη διάχυση του νερού σε ένα οριακό στάδιο διάλυσης των φωσφορικών μονάδων [327]. Επομένως, η χημική αντοχή βελτιώνεται με τη μείωση των εύκολα υδρολύσιμων P-O-P δεσμών του υαλώδους δικτυώματος από την αντικατάστασή τους από τους ισχυρούς δεσμούς Me-O-P [32].

Ακόμη, με την αύξηση των απομονωμένων φωσφορικών ομάδων PO_4^{3-} στη δομή, το υαλώδες δίκτυο περιλαμβάνει έναν αυξημένο αριθμό από μη κατειλημμένες θέσεις, τις οποίες τα κατιόντα χρωμίου είναι δυνατόν να καταλάβουν. Σύμφωνα με τους Huang et al [32], αυτός είναι ο βασικός λόγος για τον οποίο οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου μπορούν να φιλοξενήσουν κατιόντα διαφορετικού μεγέθους και φορτίου. Εξαιτίας της σταθερότητας των Me-O-P δεσμών [363] τα κατιόντα Me τα οποία φιλοξενούνται στο υαλώδες δικτύωμα βελτιώνουν τη χημική σταθερότητα. Υποστηρίζουν, επίσης, ότι αυτά τα μεταλλικά κατιόντα, όπως το Cr^{3+} διαμορφώνουν τέτοιου είδους δεσμούς, γιατί μπορούν να συνδεθούν στα απομονωμένα φωσφορικά τετράεδρα, όπως ακριβώς τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} συνδέονται στις ομάδες $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ στις φωσφορικές ύαλους σιδήρου [219]. Καταλήγοντας, υποστηρίζουν ότι το τρισθενές χρώμιο αυξάνει το βαθμό σταυροσύνδεσης του υαλώδους δικτύου.

Διάφορες ερευνητικές εργασίες υιοθετούν αυτή την άποψη [32], [219]. Σύμφωνα με τους Santic et al [364] τα ιόντα Cr^{3+} ενδέχεται να συνδεθούν με απομονωμένες $(\text{PO}_4)^{3-}$ και $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ μονάδες και να σχηματίσουν δεσμούς O-Cr-O-P αυξάνοντας έτσι την πυκνότητα διασύνδεσης της δομής του δικτύου, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό υψηλή αντίσταση στην υδρόλυση.

Από την άλλη μεριά οι Kofugi et al [365] συμφωνούν ότι έστω και η ελάχιστη ποσότητα χρωμίου είναι δυνατόν να ενισχύσει τη δομική ακεραιότητα άρα και τη χημική ανθεκτικότητα της ύαλου. Οι ίδιοι όμως πιστεύουν ότι οι συνδέσεις του χρωμίου λαμβάνουν χώρα με μερική αντικατάσταση των ιόντων σιδήρου με ιόντα χρωμίου.

Σε κάθε περίπτωση, φαίνεται πως το ποσοστό προσρόφησης χρωμίου στον υδροξυαπατίτη και στη συνέχεια η ακινητοποίησή του στη φωσφορική ύαλο σιδήρου επέφερε ένα σημαντικό αποτέλεσμα, με μείωση (έστω και μικρή) του ρυθμού διάλυσης, επομένως αύξηση της ήδη πολύ καλής χημικής ανθεκτικότητας.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ
ΧΡΩΜΙΟΥ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ
ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΥΑΛΟΠΟΙΗΣΗΣ- ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ
ΡΥΠΟΥ**

9.1. Εισαγωγή

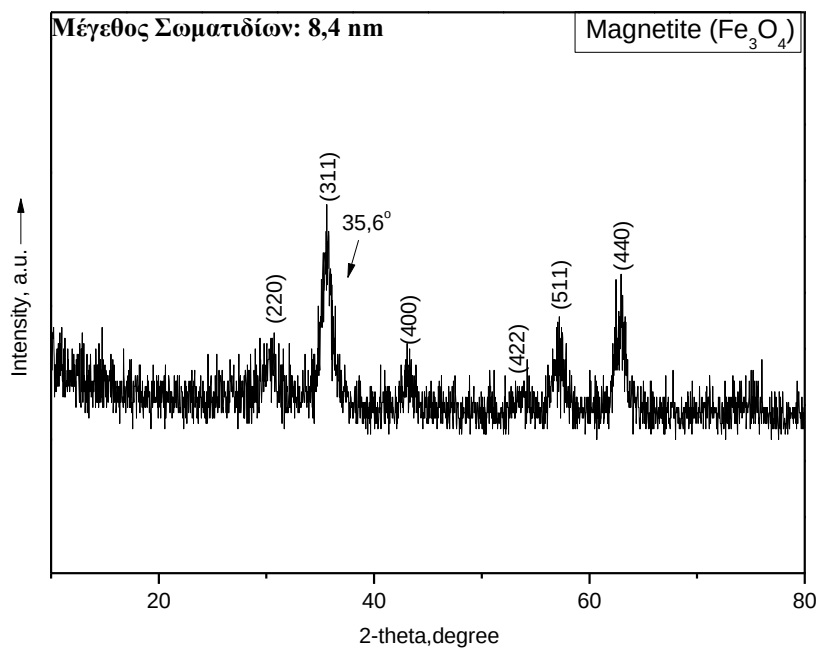
Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει την πειραματική μελέτη προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου Cr^{6+} σε νανοσωματίδια σιδήρου και συγκεκριμένα σε νανοσωματίδια μαγνητίτη, μαγκεμίτη, σιδήρου μηδενικού σθένους, και υδροξυαπατίτη. Μετά την επιτυχή σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των υλικών, η ερευνητική διαδικασία προχώρησε στην ακινητοποίηση-σταθεροποίηση του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου, τα αποτελέσματα της οποίας θα αναλυθούν στη συνέχεια επιβεβαιώνοντας την επιτυχή παρασκευή της.

9.2. Αποτελέσματα Σύνθεσης Νανοσωματιδίων Σιδήρου

9.2.1. Νανοσωματίδια Μαγνητίτη (Fe_3O_4)

9.2.1.1. Περίθλαση ακτινών-X νανοσωματιδίων Μαγνητίτη (Fe_3O_4)

Στην εικόνα 9.1 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών X που προέκυψε από το δείγμα μετά τη σύνθεσή του. Παρατηρείται μια σειρά χαρακτηριστικών ανακλάσεων (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) και (4 4 0), που βρίσκονται σε συμφωνία με την αντίστροφη κυβική φάση αντίστροφου σπινελίου του Fe_3O_4 (magnetite, JCPDS card no. 85-1436). Τα αποτελέσματα αυτά, έρχονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα, [366], [367], αφού παρατηρούνται οι ανακλάσεις κοντά στις 35.4° και στις 30.1° . Οι ανακλάσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων οξειδίων του σιδήρου οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα hkl του μαγνητίτη (Fe_3O_4) ή του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, αποδεικνύοντας έτσι το σχηματισμό αυτών των μαγνητικών κρυσταλλικών φάσεων. Ωστόσο, μέσω περίθλασης ακτινών X η ακριβής διάκριση των δύο μαγνητικών φάσεων δεν είναι εφικτή, καθώς ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) έχουν παρόμοια διαγράμματα.



Εικόνα 9.1: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών X των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη (Fe_3O_4)

Προκειμένου να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Scherer [368]. Λήφθηκε επομένως η πιο ισχυρής έντασης κορυφή που παρουσιάστηκε στο δείγμα, η οποία εντοπίστηκε σε γωνία 2θ : $35,6^\circ$. Επομένως θ : $17,8^\circ$

$$\text{Εξίσωση Scherer: } D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta_\beta} \quad (8.1.)$$

Όπου:

K = σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου (0,9 για σφαιρικό)

λ = το μήκος κύματος των ακτινών X ($= 1,54\text{\AA}$)

β = το πλάτος - εύρος της κορυφής σε ακτίνια (full width at half max)

θ_B = η γωνία της κορυφής

Αρχικά υπολογίζεται η τιμή του εύρους της κορυφής

$$\beta = (36.076 - 34.905) \pi / 180 = 0,00174$$

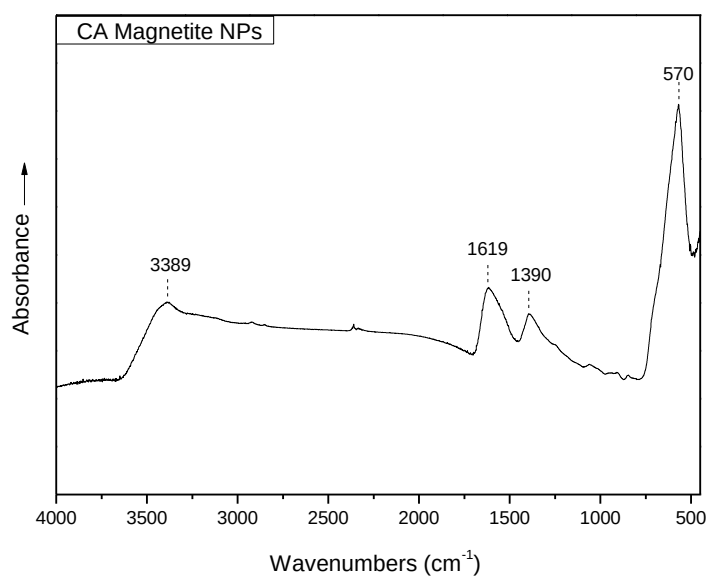
Η τελική μορφή της εξίσωσης είναι:

$$D = \frac{0.9 * 1.54}{\beta * \cos \theta_{\beta}} = \frac{1.386}{0.00174 * \cos(17,8^{\circ})} \approx 8,4 \text{ nm}$$

Συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίστηκαν ισούται με 8,4 nm.

9.2.1.2. Φάσμα Απορρόφησης Υπερύθρου Μαγνητίτη (Fe₃O₄)

Στην εικόνα 9.2 παρατίθεται τα φάσμα υπερύθρου που προέκυψε από τη σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe₃O₄) επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ.



Εικόνα 9.2: Φάσμα Υπερύθρου των μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe₃O₄)

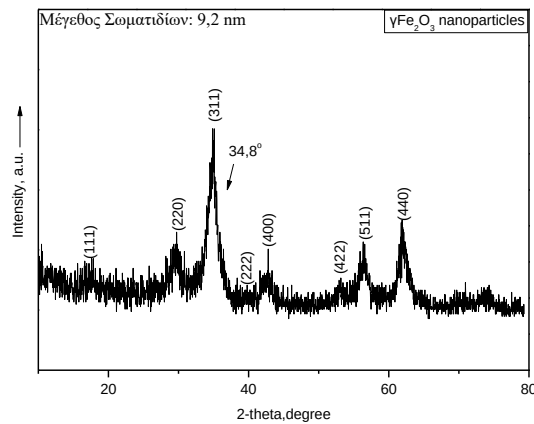
Στο φάσμα της εικόνας 9.2 η μεγάλης έντασης ταινία η οποία παρατηρείται στην περιοχή των 3389 cm⁻¹ αποδίδεται στις δομικές μονάδες OH ή θα μπορούσε επίσης να αντιστοιχεί σε ίχνη νερού ή κιτρικού οξέος [369]. Ακόμη, η επίσης μεγάλης έντασης ταινία στους 1619 cm⁻¹ οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού C=O των ομάδων COOH του κιτρικού οξέος για την επικαλυμμένη

σιδηρομαγνητική φάση με κιτρικό οξύ (FF-CA), αποκαλύπτοντας τη δέσμευση ριζών κιτρικού οξέος στην επιφάνεια του μαγνητίτη [369]. Στις ίδιες δονήσεις έκτασης του διπλού δεσμού C=O των ομάδων COOH αποδίδεται η γειτονική ταινία στους 1390 cm^{-1} , αλλά ασύμμετρων. Τέλος, η μεγαλύτερης έκτασης κορυφή στους 570 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του δεσμού Fe-O, επιβεβαιώνοντας την παρουσία μαγνητικού πυρήνα [367], [369], [370]. Παράλληλα, η μεγάλη ένταση της κορυφής, πιθανότατα πιστοποιεί ότι η μαγνητική αυτή φάση αποδίδεται στο μαγνητίτη (Fe_3O_4) [371], [372] και όχι στον μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), η διάκριση των οποίων δεν είναι εφικτή μέσω της περίθλασης ακτινών X που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο 9.2.1.1.

9.2.2. Νανოსωματίδια Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

9.2.2.1. Περίθλαση ακτινών-X Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Στην εικόνα 9.3 δείχνεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών X των σωματιδίων μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) με τη σύνθεση της ολεϋλαμίνης, η σύνθεση των οποίων παρουσιάστηκε στο πειραματικό μέρος της διατριβής. Το αποτέλεσμα της εικόνας αποδεικνύει την ύπαρξη δομής σπινελίου [373], ενώ παράλληλα επιδεικνύει ότι η φάση γ είναι πιθανότατα η μοναδική η οποία έχει σχηματιστεί στο πολυμορφικό Fe_2O_3 [374]. Επίσης, παρατηρήθηκαν ανακλάσεις υπερκάλυψης χαμηλής γωνίας από το επίπεδο (2 1 0) μεταξύ 20° και 30° (2θ). Αυτή η ανάκλαση από το επίπεδο (2 1 0) είναι χαρακτηριστική μιας μερικής διάταξης κενής θέσης εντός της δομής του μαγκεμίτη [375], [376].



Εικόνα 9.3: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών Χ των σωματιδίων του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Προκειμένου να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε και πάλι η εξίσωση Scherer [368] (Εξίσωση 8.1). Λήφθηκε επομένως η πιο ισχυρής έντασης κορυφή που παρουσιάστηκε στο δείγμα, η οποία εντοπίστηκε σε γωνία 2θ : $34,8^\circ$. Επομένως θ : $17,4^\circ$. Αρχικά υπολογίζεται η τιμή του εύρους της κορυφής β από τη σχέση:

$$\beta = (35.41 - 34.036) \pi / 180 = 0,0175$$

Επομένως η εξίσωση έχει την εξής μορφή:

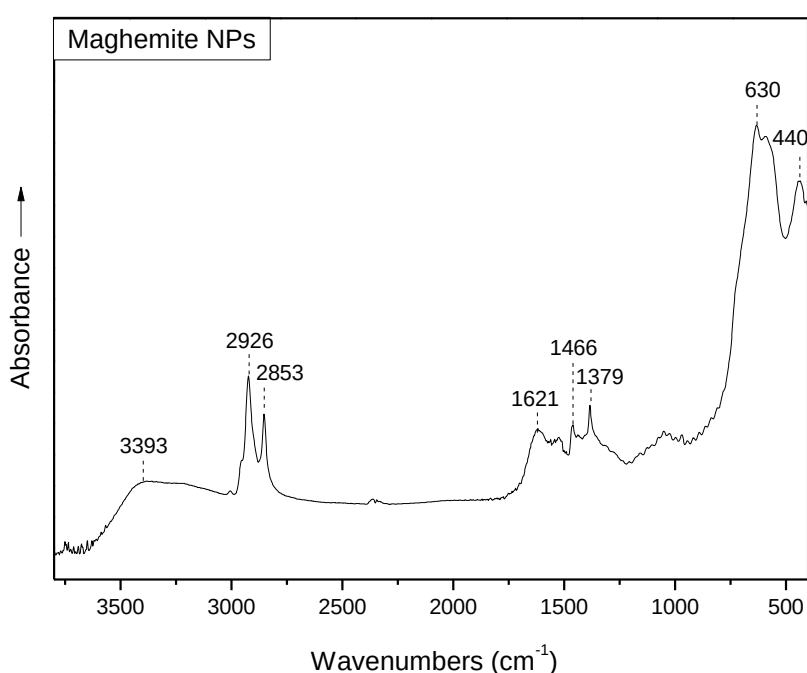
$$D = \frac{0.9 \cdot 1.54}{\beta \cdot \cos \theta_\beta} = \frac{1.386}{0.0174 \cdot \cos(17,4^\circ)} \approx 9,2 \text{ nm}$$

Συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίστηκαν ισούται με 9,2 nm.

9.2.2.2. Φάσμα Υπερύθρου Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Στην εικόνα 9.4 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου, ως μέσο μελέτης παραγόμενων οργανικών-ανόργανων νανοσωματιδίων. Στο φάσμα της εικόνας είναι εμφανής η απόδειξη ύπαρξης οργανικών μορίων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, με την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών στους 2853 cm^{-1}

και 2926 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες αντίστοιχα δονήσεις έκτασης των αλειφατικών ομάδων ($-\text{CH}_2$). Η ευρείας απορρόφησης ταινία στους 3391 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης της αμινομάδας $\nu(\text{NH})$. Ακόμη, παρατηρείται μια ευρεία ταινία στους 1390 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε ψαλιδοειδείς δονήσεις των αλειφατικών ομάδων ($-\text{CH}_2$ -) ενώ η απορρόφηση στους 1620 cm^{-1} οφείλεται σε ψαλιδοειδείς δονήσεις της αμινομάδας. Συμπερασματικά αποδεικνύεται η παρουσία της ολεϋλαμίνης στα τελικά νανοσωματίδια η οποία μάλιστα σχηματίζει δεσμό με τον πυρήνα των νανοσωματιδίων μέσω της αμινομάδας[377].



Εικόνα 9.4: Φάσμα Υπερύθρου των μαγνητικών νανοσωματιδίων μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

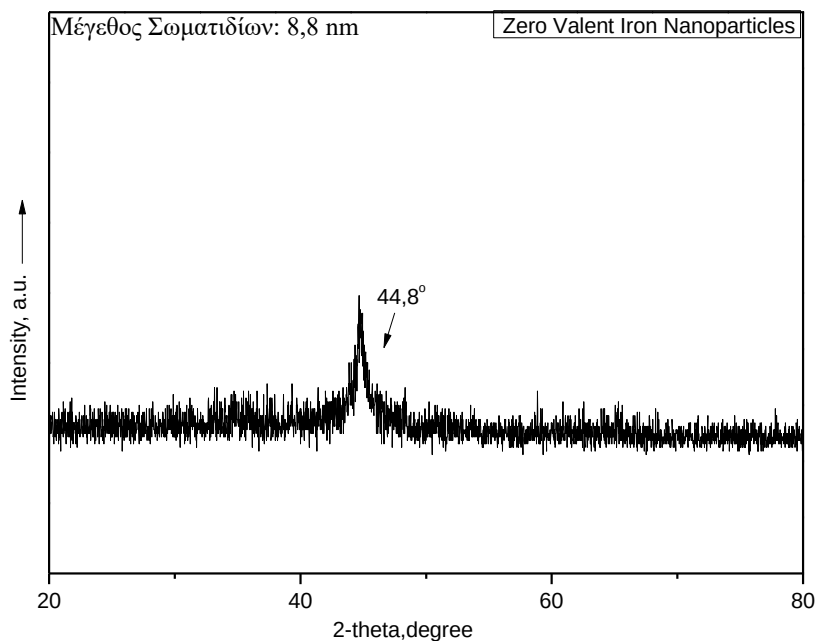
Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, στις περισσότερες μελέτες- κυρίως σε εκείνες που αφορούν στη βιοϊατρική τεχνολογία [378]–[381] η παραγόμενη ένωση αναφέρεται με τον όρο μαγνητική νανοφάση οξειδίου του σιδήρου, χωρίς περεταίρω διευκρινήσεις για το εάν η παραγόμενη ένωση αντιστοιχεί σε μαγνητίτη και μαγκεμίτη. Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελούν οι Maity και Agrawal [380], οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι διαδικασίες σύνθεσης που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τη δημιουργία μαγνητικών νανοσωματιδίων (που

υποθέτουν ότι ο μαγνητίτης είναι το τελικό προϊόν) στην πραγματικότητα φαίνεται να παράγει μαγκεμίτη. Αυτή η σύγχυση οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι ο μαγνητίτης και ο μαγκεμίτης είναι εξαιρετικά δύσκολο να διαφοροποιηθούν [382]. Αυτό το πρόβλημα είναι δυνατόν να ξεπεραστεί με την προσεκτική παρατήρηση μικρών λεπτομερειών, οι οποίες καθιστούν αυτή τη διαφοροποίηση εφικτή, πέρα από τις περεταίρω τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών. Χαρακτηριστικά, από πρόσφατα δεδομένα [381], [383]–[386], σαφής διαφοροποίηση θεωρείται το ότι λαμβάνει χώρα μέσω των κορυφών χαμηλών κυματάριθμων στα φάσματα υπερύθρου. Πιο συγκεκριμένα στο φάσμα της εικόνας 9.2 της παραγράφου 9.2.1.2 η μεγαλύτερης έντασης κορυφή στους 570 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του δεσμού Fe-O, πιστοποιεί ότι η μαγνητική αυτή φάση αποδίδεται στο μαγνητίτη (Fe_3O_4). Κατ' αντιστοιχία, στην εικόνα 9.4 παρατηρείται μια μεγάλης έντασης κορυφή στους 630 cm^{-1} , αλλά και μια μικρότερης έντασης στους 440 cm^{-1} , η οποία και πάλι αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης και δονήσεις κάμψης του δεσμού Fe-O. Ωστόσο οι απορροφήσεις αυτές αποδίδονται στη φάση $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ή σε μια φάση σπινελίου η οποία δεν έχει ακόμη δημιουργηθεί [381], [383]–[387].

9.2.3. Νανოსωματίδια Σιδήρου Μηδενικού Σθένους (ZVI)

9.2.3.1. Περίθλαση ακτινών-X Σιδήρου Μηδενικού Σθένους (ZVI)

Στην εικόνα 9.5 αποτυπώνεται το ακτινογράφημα ακτινών X των νανοςωματιδίων ZVI, στο οποίο διακρίνεται μία ανάκλαση σε γωνία 2θ , $44,8^\circ$ και η οποία είναι χαρακτηριστική ανάκλαση της φάσης του μεταλλικού σιδήρου (Fe^0 : JCPDS No06-0696), πιστοποιώντας έτσι την επιτυχή σύνθεση [388]–[390].



Εικόνα 9.5: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων Χ των σωματιδίων του σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI).

Για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε για ακόμη μια φορά η εξίσωση Scherer [368] (Εξίσωση 8.1). Λήφθηκε επομένως η ισχυρής έντασης μοναδική κορυφή που παρουσιάστηκε στο δείγμα, η οποία εντοπίστηκε σε γωνία 2θ : $44,8^\circ$. Επομένως θ : $22,4^\circ$. Αρχικά υπολογίζεται η τιμή του εύρους της κορυφής β ως ακολούθως:

$$\beta = (45.2414 - 44.2633) \pi / 180 = 0,0171$$

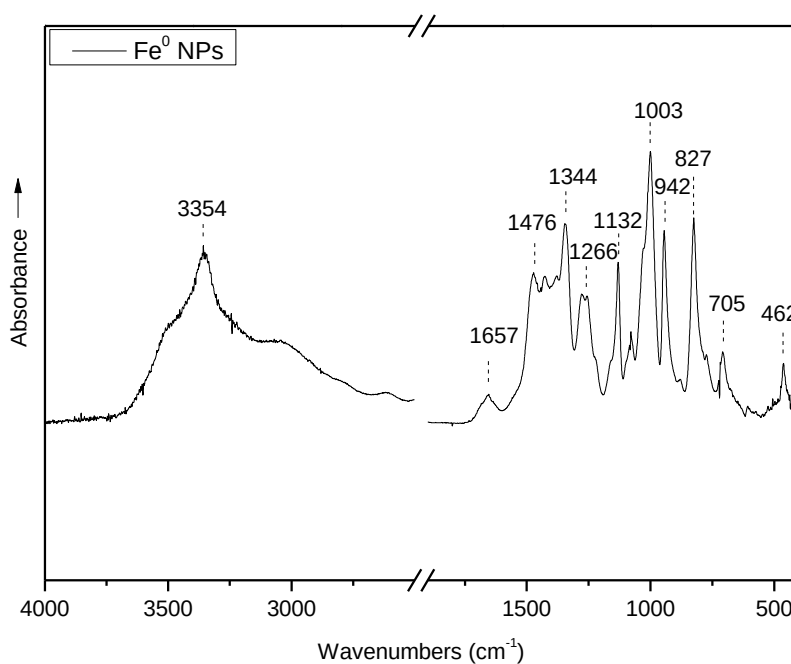
Επομένως η εξίσωση έχει την εξής μορφή:

$$D = \frac{0.9 * 1.54}{\beta * \cos \theta_\beta} = \frac{1.386}{0.0171 * \cos(22,4^\circ)} \approx 8,8 \text{ nm}$$

Συνεπώς το μέγεθος των σωματιδίων που σχηματίστηκαν ισούται με 8,8 nm.

9.2.3.2. Φάσμα Υπερύθρου Σιδήρου Μηδενικού Σθένους (ZVI)

Στην εικόνα 9.6 δείχνεται το φάσμα των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους, η σύνθεση των οποίων αναλύθηκε στο πειραματικό μέρος της διατριβής.



Εικόνα 9.6: Φάσμα Υπερύθρου των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI).

Στο φάσμα παρατηρείται ότι, η κορυφή μεγαλύτερης έντασης είναι εκείνη στους 3354 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων (O-H) [388]–[392]. Στις ίδιες δονήσεις αποδίδεται και η μικρότερης έντασης κορυφή στους 1657 cm^{-1} , αλλά στις δονήσεις κάμψης των επιφανειακά προσροφημένων μορίων νερού, που υποδηλώνει το σχηματισμό στοιβάδας φερριτοξυδροξειδίου (FeOOH) στα νανοσωματίδια FeO [389]. Οι κορυφές που παρατηρούνται σε χαμηλούς κυματάριθμους, 462 cm^{-1} , 705 cm^{-1} και 827 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού Fe-O πιστοποιώντας την επιτυχή σύνθεσή τους [390], [391], [393], [394]–[396]. Παράλληλα, η υψηλής έντασης κορυφή στους 1003 cm^{-1} οφείλεται σε νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου [390], [395], [396]. Οι κορυφές απορρόφησης στους 1344 cm^{-1} και 1476 cm^{-1} πιθανότατα εμφανίζονται εξαιτίας της ύπαρξης αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), υποδεικνύοντας ότι η οξείδωση εμφανίστηκε

αναπόφευκτα κατά τη σύνθεση του FeO, και ενδεχομένως να σχετίζεται με το κέλυφος οξειδίων του σιδήρου των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI) [397]. Τέλος, στο φάσμα είναι εμφανείς και οι μικρής έντασης κορυφές 1132 cm^{-1} και 1266 cm^{-1} , οι οποίες πιθανότατα οφείλονται σε υπολείμματα του βοροϊδρυδίου και πιο συγκεκριμένα στις συμμετρικές δονήσεις και δονήσεις έκτασης αντίστοιχα, του BH_4 εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού B-H[398].

9.3. Μελέτη της ικανότητας των μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου και του υδροξυαπατίτη για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, από ιόντα Cr^{6+} .

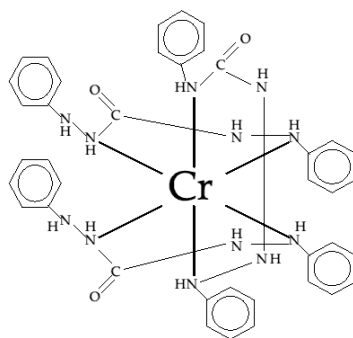
Τα μαγνητικά νανοσωματίδια τα οποία συντέθηκαν επιτυχώς, καθώς και ο υδροξυαπατίτης χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα προσρόφησης και αναγωγής εξασθενούς χρωμίου πρότυπων υδατικών διαλυμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο επεξεργασίας. Από βιβλιογραφικά δεδομένα παλαιότερων μελετών [399]–[401] καθίσταται σαφές ότι η μεγαλύτερη μείωση της απορρόφησης είναι απόρροια χαμηλών τιμών pH, για το λόγο αυτό και στη συγκεκριμένη μελέτη η πειραματική διαδικασία διεξήχθη σε όξινο pH, με τιμή ~ 3 . Στις επόμενες παραγράφους, αναλύονται εκτενώς τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και γίνεται σύγκριση της ικανότητας αυτής των νανοσωματιδίων και του υδροξυαπατίτη, για καθαρισμό των διαλυμάτων.

9.3.1 Καμπύλη βαθμονόμησης για τη συγκέντρωση του Cr(VI)

Προκειμένου να μελετηθούν τα νανοσωματίδια σιδήρου και ο υδροξυαπατίτης ως προς την ικανότητά τους στον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων μολυσμένων με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)), αναζητήθηκε μια αξιόπιστη, ακριβής και απλή μέθοδος ανίχνευσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) με την οργανική ένωση διφαινυλοκαρβαζίδη (1,5-diphenylcarbohydrazide)

παρουσία φωσφορικού οξέος, προς σχηματισμό ενός συμπλόκου χρώματος μωβ-ροζ που απορροφά στο ορατό φάσμα στην περιοχή των 540nm.

Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα με υποκαταστάτες τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης. Στην Εικόνα 9.7 προβάλλεται η δομή του συμπλόκου αυτού, όπου τρία μόρια διφαινυλοκαρβαζίδης συνδέονται με ένα κέντρο χρωμίου σχηματίζοντας σύμπλοκη ένωση με αριθμό σύνταξης έξι.

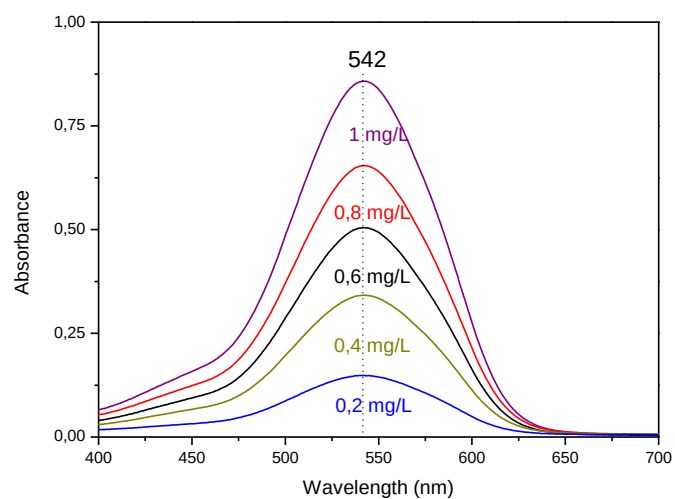


Εικόνα 9.7 Αναπαράσταση της δομής του συμπλόκου που σχηματίζει το εξασθενές χρώμιο με τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης.

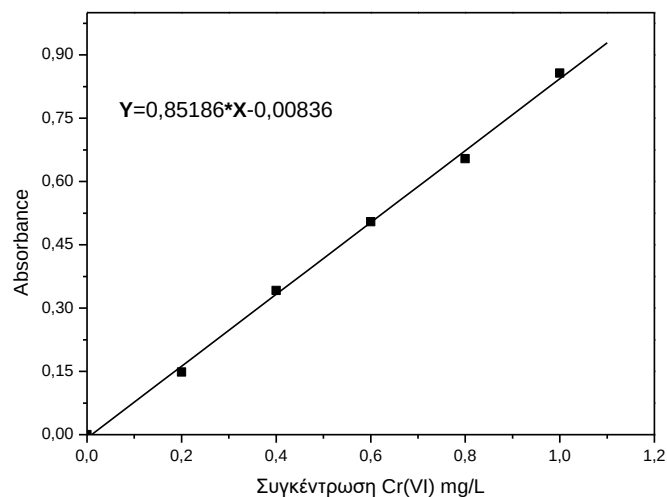
Ο μεταλλικός σίδηρος αντιδρά με το εξασθενές χρώμιο και το ανάγει σε τρισθενές χρώμιο (Cr(III)). Ωστόσο, το σύμπλοκο της Εικόνας 9.7 σχηματίζεται μόνο με το εξασθενές χρώμιο και όχι με το τρισθενές. Για το λόγο αυτό, η μέθοδος αυτή θεωρείται κατάλληλη για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του πρώτου, όταν στο διάλυμα βρίσκονται και ιόντα τρισθενούς χρωμίου καθώς τα τελευταία δεν επηρεάζουν την απορρόφηση του συμπλόκου στο ορατό.

Για την δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης, με βάση την οποία ανιχνεύθηκαν οι συγκεντρώσεις των αγνώστων διαλυμάτων που προέκυπταν από τις αντιδράσεις των υβριδικών υλικών με τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου, μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό πέντε διαλυμάτων του συμπλόκου του εξασθενούς χρωμίου με την διφαινυλοκαρβαζίδα με διαφορετική συγκέντρωση ιόντων Cr(VI) (0,2mg/L-0,4mg/L-0,6mg/L-0,8mg/L και 1mg/L) (Εικόνα 9.8).

Από τα φάσματα της Εικόνας 9.8, σχεδιάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης (Εικόνα 9.9) της απορρόφησης, συναρτήσει της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Η καμπύλη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 9.9 παρουσιάζει τέλεια γραμμικότητα στην περιοχή των συγκεντρώσεων 0,2-1mg/L, δηλαδή η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.



Εικόνα 9.8: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδη, από υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (0,2-1mg/L).



Εικόνα 9.9. Καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr(VI) που προκύπτει από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδη.

9.3.2. Εξέταση της προσροφητικής ικανότητας των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, μαγκεμίτη, σιδήρου μηδενικού σθένους και υδροξυαπατίτη

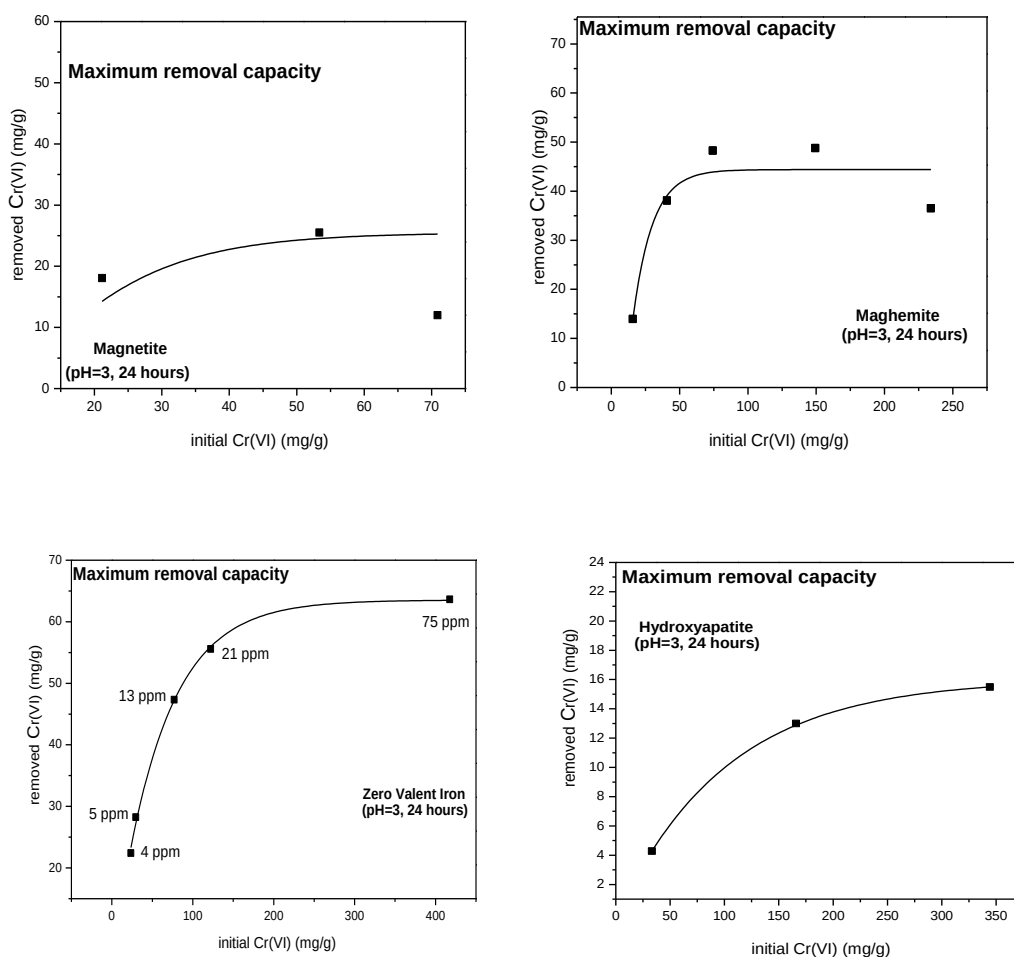
Η προσροφητική ικανότητα των μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου και του υδροξυαπατίτη, μελετήθηκε συναρτήσει της διαφορετικής συγκέντρωσης των αρχικών διαλυμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχική συγκέντρωση των τεσσάρων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 180 mg/L, υπό όξινες συνθήκες (pH=3). Οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων χρωμίου καθώς και οι συγκεντρώσεις τους μετά από 24 ώρες αντίδρασης με τα τέσσερα διαφορετικά υλικά, παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 9.1). Τα αποτελέσματα παρατίθενται συγκεντρωτικά για όλα τα δείγματα.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης της Εικόνας 9.9, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμάτων σε εξασθενές χρώμιο και οι τιμές παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης, οι οποίες υπολογίστηκαν για 0 και 24 ώρες αντίδρασης για τα νανοσωματίδια μαγνητίτη, μαγκεμίτη, σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI) και υδροξυαπατίτη. Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων ήταν 180 mg/L. Το pH όλων των διαλυμάτων ήταν 3 και η θερμοκρασία δωματίου (RT).

Ωρες		
[Cr(VI)]₀	[Cr(VI)]₂₄	[Cr(III)]₀ - [Cr(III)]₂₄ (mg/g)
Magnetite		
3,80530	0,55590	3,2494
9,60320	5,01440	4,5888
12,7618	10,6018	2,1600
Maghemite		
2,84150	0,33170	2,50980
7,34460	0,48550	6,85910
13,3862	2,34850	11,0377
26,8756	18,0948	8,7808
54,6624	47,8072	6,8552
ZVI		
4,2491	2,15530	2,0938
5,3337	2,50750	2,8262
13,8839	5,361440	8,5225
21,9924	11,99070	10,0017
75,1635	63,70624	11,4573
Hydroxyapatite		
5,9923	5,2210	0,7713
29,8528	27,5144	2,3384
61,9877	59,1985	2,7892

Με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων $[\text{Cr(VI)}]_{24}$ μετά το πέρας των εικοσιτεσσέρων ωρών όπως παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 9.1), υπολογίστηκε ο λόγος $[\text{Cr(VI)}]_{24}/[\text{Cr(VI)}]_0$ (mg/g) και για τα τέσσερα δείγματα. Τα αποτελέσματα παριστάνονται γραφικά σε συνάρτηση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, στην Εικόνα 9.10.



Εικόνα 9.10: Αρχικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων χρωμίου (Cr(VI)) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση χρωμίου που προσροφήθηκε.

Από τα δεδομένα της Εικόνα 9.10 (Εικόνα 9.10, πάνω αριστερά) παρατηρείται ότι τα νανοσωματίδια μαγνητίτη δεν παρουσίασαν ικανοποιητική απόδοση συναρτήσεως της αύξησης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων χρωμίου, ενώ η μέγιστη απόδοση για τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη (Εικόνα 9.10, πάνω δεξιά) με ποσοστό 93,4% παρατηρείται για αρχική συγκέντρωση 40,8 mg/g (7 mg/L). Στη συνέχεια και για

μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, παρατηρείται ότι το ποσοστό φθίνει. Παράλληλα, όσον αφορά τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους, (Εικόνα 9.10, κάτω αριστερά) παρατηρείται ότι αρχικά υπάρχει μια μικρή αύξηση στο ποσοστό που εκφράζει τη μείωση του εξασθενούς χρωμίου και αυτό αντιστοιχεί στη συγκέντρωση 29,63 mg/g (6 mg/L), με ποσοστό 95,3%. Στη συνέχεια με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης τα ποσοστά μειώνονται, με την υψηλότερη συγκέντρωση 417,58 mg/g (75 mg/L) να προκαλεί μείωση στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, μόλις 15%. Τέλος, είναι εμφανές ότι ο υδροξυαπατίτης επιδεικνύει ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου (Εικόνα 9.10, κάτω δεξιά), αλλά εξαιρετικά μικρή, η οποία μάλιστα μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υδατικά διαλύματα.

Σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, οι βιβλιογραφικές αναφορές επισημαίνουν ότι έμφαση στην ικανότητα προσρόφησης χρωμίου δίνεται σε μια σειρά παραγόντων οι οποίες επηρεάζουν την ικανότητά του αυτή, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι οι ακόλουθες[358]:

- Επίδραση του χρόνου
- Επίδραση του pH
- Επίδραση της προσροφητικής δόσης
- Επίδραση της μάζας του προσροφητή
- Επίδραση της θερμοκρασίας

Η εξέταση αυτών των παραγόντων είναι αναγκαία, προκειμένου να διερευνηθεί σε βάθος η ικανότητα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)), αξιολογώντας αν είναι ικανοποιητική ή μη.

Ο μαγνητίτης έχει αποδειχθεί πολλάκις μέσω ερευνητικών μελετών ότι βοηθά στον καθαρισμό υδάτων από πληθώρα ρύπων, όπως τετραχλωράνθρακες (4 CCl_4)[402], εξασθενές χρώμιο Cr^{6+} [403], [404], εξασθενές ουράνιο (U^{6+}) και πολλές άλλες ενώσεις[405]. Η απομάκρυνση του Cr (VI) φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση περιλαμβάνει ταχεία πρόσληψη μετάλλων εντός των πρώτων πέντε λεπτών επαφής και στη συνέχεια ακολουθεί το επόμενο στάδιο, το οποίο και περιλαμβάνει τον περισσότερο χρόνο. Καθώς ο χρόνος εξελίσσεται, η επιφανειακή

κάλυψη του προσροφητικού είναι υψηλή και επιπλέον δεν λαμβάνει χώρα προσρόφηση. Για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI), οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες συμφωνούν ότι η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται σε μία ή δύο ώρες [49], [75] ενώ μάλιστα, σύμφωνα με τους Hu et al [75] καθώς ο χρόνος προσρόφησης αλλάζει από 20 σε 120 λεπτά, η απόδοση αρχικά μειώνεται και αυξάνεται εκ νέου, ενώ στη συνέχεια δεν παρατηρείται καμία αλλαγή.

Παράλληλα, η επιφάνεια του μαγνητίτη παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων. Τα οξειδία του σιδήρου τα οποία βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα κατέχουν θέσεις επιφάνειας $\equiv\text{Fe-OH}$. Η χημική δομή της επιφάνειας, δηλαδή οι θέσεις απορρόφησης και ο συντονισμός των υδροξυλίων εξαρτάται από τη μορφολογία του οξειδίου και την κρυσταλλική δομή του [406], [407]. Οι μορφές Fe-OH , Fe-OH^- στην επιφάνεια αποτελούν τις εξαρτημένες από το pH ενεργές θέσεις για την προσρόφηση του χρωμίου. Με αλλαγή στις τιμές του pH, η ουδέτερη επιφάνεια γίνεται θετικά ή αρνητικά φορτισμένη, με πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση αντίστοιχα. Η ισορροπία η οποία θα επέλθει στην πρωτονίωση/αποπρωτονίωση εξαρτάται από το pH του διαλύματος και έχει τη μορφή των ακόλουθων αντιδράσεων:



Σε χαμηλές τιμές pH, διαφορετικά ανιοντικά είδη Cr ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) συνυπάρχουν στο νερό [408]. Σε pH 2–3, το HCrO_4^- προσροφάται ευνοϊκά λόγω της χαμηλής ενέργειας (52.5 έως 60.6 kcal/ mol) [399]–[401]. Σύμφωνα με τους Rajput et al [399], η αύξηση του pH οδηγεί σε δραματική μείωση της προσρόφησης Cr^{6+} . Καθώς οι περιοχές FeOH_2^+ της επιφάνειας μετατρέπονται ολοένα και περισσότερο σε Fe-O^- , τα ηλεκτροστατικά σημεία έλξης σε ανιονικά είδη χρωμίου πέφτουν και οι απωθητικές δυνάμεις αυξάνονται. Την ίδια άποψη συμμερίζονται και οι Yuan et al [401] και Padmavathy et al [358], υποστηρίζοντας ότι σε pH 2–3 το κυρίαρχο είδος Cr (VI) είναι το HCrO_4^- , το οποίο προσροφάται ευνοϊκά. Η μείωση της πρόσληψης του Cr (VI) με την αύξηση των τιμών του pH οφείλεται κυρίως στο ότι οι υψηλότερες τιμές του pH καθιστούσαν την επιφάνεια του μαγνητίτη πιο αρνητικά φορτισμένη, γεγονός που ενίσχυσε σημαντικά την ηλεκτροστατική

απόθεση μεταξύ των ανιόντων μαγνητίτη και Cr (VI), οδηγώντας σε απελευθέρωση του προσροφημένου είδους Cr (VI) από την επιφάνεια του μαγνητίτη[409]. Πρόσθετα, οι Hu et al [75] ισχυρίστηκαν ότι η μέγιστη ποσότητα χρωμίου που μπορεί να προσροφηθεί είναι σε τιμές pH 2.5, ενώ οι Kumari et al [406] και Kumar et al[410] θεωρούν ότι οι καταλληλότερες τιμές pH στις οποίες λαμβάνει χώρα η μέγιστη προσρόφηση είναι σε pH 4 και 5.5 αντίστοιχα.

Και ενώ οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες συμφωνούν ότι οι όξινες συνθήκες ευνοούν το μηχανισμό προσρόφησης, παρόλο που δε συμφωνούν για τις ακριβείς τιμές pH, φαίνεται ότι υπάρχει διαφωνία όσον αφορά στη θερμοκρασία κατά την οποία συμβαίνει η προσρόφηση. Δηλαδή, οι Namdeo et al [404] ισχυρίζονται ότι η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στον αντίποδα οι Salam [411] ισχυρίζονται το αντίθετο. Πάντως, οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης χρωμίου η προσροφητική ικανότητα μειώνεται [49], [405]. Παράλληλα, η αύξηση ποσότητας του προσροφητή ενισχύει το μηχανισμό της προσρόφησης με την αύξηση της επιφάνειας μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή, μετά από την οποία παρατηρούνται συσσωματώματα ανάμεσα στα σωματίδια, άρα και μείωση προσροφητικής ικανότητας[358], [359].

Με βάση το παραπάνω πλαίσιο, είναι πιθανόν ένας συνδυασμός παραγόντων να μην προσέδωσε στο μαγνητίτη την βιβλιογραφικά αποδεδειγμένη υψηλή του προσροφητική ικανότητα. Η περεταίρω ποσότητα προσροφητή πιθανότατα να βελτιώνει τα αποτελέσματα και ενδεχομένως σε διαφορετικές τιμές pH- πάνω ή κάτω από την τιμή 3.

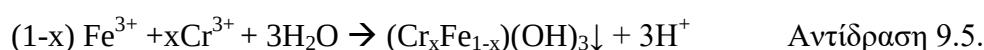
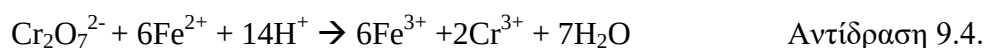
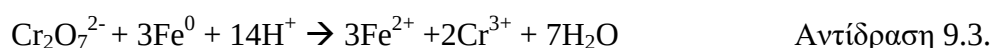
Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη, οι βιβλιογραφικές αναφορές επισημαίνουν ότι η ισορροπία επέρχεται μετά από 1-2 ώρες παραμονής του προσροφητή στο υδατικό διάλυμα χρωμίου διαφορετικών συγκεντρώσεων. Και σε αυτή την περίπτωση, τον πλέον καθοριστικό ρόλο παίζει το pH των διαλυμάτων, λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό προσρόφησης. Η προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια του υλικού, αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα για την διαδικασία της αναγωγής του, καθώς το Cr(VI) πρώτα δεσμεύεται στην επιφάνεια του υλικού και στην συνέχεια ανάγεται σε Cr(III). Η δέσμευση του Cr(VI) στην επιφάνεια του υλικού, εξαρτάται από το φορτίο τόσο του Cr(VI) όσο και από το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή. Ως γνωστόν η προσρόφηση αποτελεί ένα συνδυασμό

ηλεκτροστατικής έλξης και ανταλλαγής συμπλόκων σε διάφορες τιμές pH. Από την προοπτική της χημείας της επιφάνειας σε υδατικές φάσεις, οι επιφάνειες των μεταλλικών οξειδίων γενικά καλύπτονται από ομάδες υδροξυλίων οι οποίες είναι δυνατόν να διαφοροποιούνται σε διαφορετικά pH. Η τιμή του δυναμικού ζήτα για το μαγκεμίτη είναι $\text{pH}=6.6$, όπου το φορτίο της επιφάνειας είναι ουδέτερο[407], [412]. Κάτω από την τιμή του pH 6.6, η επιφάνεια του προσροφητή είναι θετικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση ανιόντων. Με αύξηση των τιμών του pH, η πρόσληψη των ιόντων Cr(VI) μειώνεται, εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων OH^- , τα οποία είναι παρόντα. Τα ιόντα αυτά (OH^-) ανταγωνίζονται με τα διάφορα είδη (CrO_4^{2-}) του χρωμίου για τις θέσεις προσρόφησης. Εφόσον η επιφάνεια προσρόφησης είναι αρνητικά φορτισμένη, η αύξηση ηλεκτροστατικής απόθησης ανάμεσα στα αρνητικά φορτισμένα είδη χρωμίου και των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητή, θα έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση των προσροφημένων ειδών HCrO_4^- και CrO_4^{2-} . Ακόμη, σύμφωνα με τους Jiang et al [412] υπό έντονα όξινες συνθήκες, η προσρόφηση μειώνεται μετριοπαθώς καθώς στα είδη του Cr (VI) κυριαρχεί η ουδέτερη μορφή (H_2CrO_4) εξαλείφοντας την ισχυρή ηλεκτροστατική έλξη αρνητικά φορτισμένων ειδών χρωμίου και θετικά φορτισμένης επιφάνειας. Ένας ακόμη λόγος για τη διαφοροποίηση της ικανότητας προσρόφησης σε διαφορετικές τιμές pH, πιθανώς να είναι η προτίμηση του μαγκεμίτη για τα διαφορετικά είδη χρωμίου, τα οποία συνυπάρχουν σε όξινα pH. Αυτά είναι $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ και $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ [413]. Παλαιότερες έρευνες τονίζουν [75] ότι σε τιμές pH 2-3 τα κυρίαρχα είδη του χρωμίου είναι το HCrO_4^- .

Όπως είναι εμφανές από την εικόνα 9.10, αρχικά η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης ιόντων Cr (VI) αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Στις περιοχές αυτές, μέχρι δηλαδή τη συγκέντρωση 24mg/L, πιθανότατα τα ιόντα Cr (VI) να δεσμεύονται στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη, έχοντας ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της προσροφητικής απόδοσης. Επιπλέον, με αύξηση της συγκέντρωσης πάνω από 24mg/L φαίνεται ότι η αποδοτικότητα της προσρόφησης μειώνεται. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, λόγω του γεγονότος ότι για μία σταθερή αναλογία προσροφητικού υλικού, οι συνολικές διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης είναι περιορισμένες και αυτό οδηγεί σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης των ιόντων Cr (VI) με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης.

Ο μεταλλικός σίδηρος αντιδρά με το Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Η αναγωγή του Cr(VI) από το σίδηρο μηδενικού σθένους είναι μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων, στην οποία ο σίδηρος μηδενικού σθένους δρα ως δότης ηλεκτρονίων [414], [415]. Αρχικά, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) προσροφάται από τους πόρους της επιφάνειας του μεταλλικού σιδήρου και των λειτουργικών ομάδων οι οποίες περιλαμβάνουν οξυγόνα και στη συνέχεια αντιδρά απευθείας με την επιφάνεια και ανάγεται σε τρισθενές Cr(III). Στο δεύτερο στάδιο ο μεταλλικός σίδηρος οξειδώνεται σε δισθενή σίδηρο Fe^{2+} αρχικά [416] και εν τέλει σε τρισθενή Fe^{3+} [417]. Το τρισθενές χρώμιο Cr(III) θα συνδυαστεί με τα υδροξύλια OH^- και τον τρισθενή σίδηρο, Fe^{3+} , σχηματίζοντας σύμπλοκα $\text{Cr}(\text{OH})_3$ και Fe(III)-Cr(III) [418][9.58]. Τα υδροξείδια Fe(III)-Cr(III) καταβυθίζονται στην επιφάνεια του μεταλλικού σιδήρου, εμποδίζοντας την περαιτέρω οξείδωσή του για την επιπλέον αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Το φαινόμενο αυτό καλείται παθητικοποίηση και επηρεάζεται από τις συνθήκες pH στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι οξειδοαναγωγικές αυτές αντιδράσεις, καθώς τα υδροξείδια του τρισθενούς χρωμίου που παράγονται, είναι περισσότερο διαλυτά σε χαμηλές τιμές pH, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η καταβύθισή τους[419]. Οι όξινες συνθήκες επιταχύνουν την οξείδωση του σιδήρου και επιπλέον αυξάνουν το δυναμικό οξειδοαναγωγής Cr(VI)/Cr(III), ενδυναμώνοντας έτσι την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Γι' αυτό και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου επιλέχθηκαν οι όξινες συνθήκες, pH=3. Εξίσου σημαντικός είναι και ο χρόνος για την πειραματική διαδικασία απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, ο οποίος στην εν λόγω πειραματική διαδικασία περιελάμβανε εικοσιτέσσερις ώρες, διότι βάσει βιβλιογραφικών αναφορών [420], [415], [421] η αποδοτικότητα αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου. Παρόλα αυτά, φαίνεται εν τέλει ότι η διαδικασία απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου είναι ραγδαία για τα πρώτα είκοσι λεπτά αντίδρασης, ενώ στη συνέχεια η ταχύτητα μειώνεται, με την αντίδραση να φτάνει σε ισορροπία και στο μέγιστο της αποδοτικότητάς της μετά από 120 λεπτά [420]. Η γρήγορη αναγωγή κατά τη διάρκεια των πρώτων λεπτών είναι δυνατόν να εξηγηθεί με βάση τις αντιδράσεις 9.3 και 9.4. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής οι τιμές του pH αυξάνονται και τα προϊόντα της αντίδρασης του Cr(VI) ακινητοποιούνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, σύμφωνα με τις εξισώσεις 9.5 και 9.6. Γι' αυτό, η επιφάνεια με το πέρας του χρόνου καλύπτεται από πλεονάζοντα προϊόντα της

αντίδρασης, οδηγώντας στην απομάκρυνση του συνολικού εξασθενούς χρωμίου με αποτέλεσμα η αποδοτικότητα να μειώνεται, φθάνοντας τελικά σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό ενδεχομένως να λειτούργησε ως φυσικό εμπόδιο, το οποίο απέτρεψε τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το μεταλλικό σίδηρο στο εξασθενές χρώμιο.



Όσον αφορά τον υδροξυαπατίτη, όπως και στην πλειοψηφία των υλικών που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της προσρόφησης, εξετάζονται επίσης παράγοντες όπως το pH, η αρχική συγκέντρωση, η δοσολογία του υλικού καθώς και η θερμοκρασία. Σε κάθε περίπτωση, είναι πολύ σημαντικό να εξεταστεί η μοριακή φύση του Cr(VI), αλλά και το pH του δυναμικού ζήτα, το οποίο στην περίπτωση του υδροξυαπατίτη βιβλιογραφικά είναι περίπου 7,8 ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,8$)[9.63]. Αυτό σημαίνει ότι η επιφάνεια του υδροξυαπατίτη πάνω από αυτή την τιμή είναι αρνητικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα τα ιόντα χρωμίου να απωθούνται και ταυτόχρονα να ευνοείται από τη διαδικασία αυτή η αναγωγή του χρωμίου Cr(VI). Σε pH δηλαδή μεγαλύτερα από αυτό του δυναμικού ζήτα, η επιφάνεια του υδροξυαπατίτη πιθανότατα αποπρωτονιώνεται [423].

Για το λόγο αυτό σε υψηλές τιμές pH, το φορτίο στην επιφάνεια του υδροξυαπατίτη είναι αρνητικό, και σε τιμές pH κάτω από το δυναμικό ζήτα φορτίζεται θετικά[424], ευνοώντας την προσρόφηση των ιόντων Cr(VI), μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. Σύμφωνα με τη διαλυτότητα ισορροπίας του χρωμίου σε όξινες καταστάσεις ($\text{pH}=2-3$), το κυρίαρχο είδος του Cr(VI) είναι το HCrO_4^- . Καθώς το pH αυξάνει, το CrO_4^{2-} είναι πλέον η κυρίαρχη μορφή του Cr(VI)[45], [51], [56], [425]. Σε pH κάτω από το 7,8, η επιφάνεια του υδροξυαπατίτη είναι φορτισμένη θετικά [424], με αποτέλεσμα το Cr(VI) μέσω ηλεκτροστατικής έλξης και μέσω της

σύνδεσης του HCrO_4^- σε όξινες ενεργές ομάδες στην επιφάνεια του υδροξυαπατίτη, να προσροφάται. Επιπροσθέτως, σε pH κάτω του pH_{PZC} , ο αριθμός των διαθέσιμων πρωτονίων στην επιφάνεια του προσροφητή αυξάνει, με επακόλουθο την αύξηση της ικανότητας προσρόφησης[51].

Η διαδικασία προσρόφησης αποτελεί κυρίως επιφανειακό φαινόμενο, επομένως, η αποδοτικότητα της προσρόφησης μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την επιφάνεια και τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις λόγω της μάζας του προσροφητή [425], [426]. Σύμφωνα με τους Asgari et al[51], η αύξηση της μάζας δεν επιφέρει σημαντική διαφοροποίηση, παρά μόνο μια μικρή αύξηση, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των ενεργών θέσεων και της συνεπακόλουθης μειωμένης επιφάνειας, άρα και των ενεργών θέσεων. Μπορεί όμως η μικρή αυτή αύξηση να συμβαίνει και εξαιτίας της μη δυνατότητας κορεσμού κάποιων από τις ενεργές θέσεις[45], [425].

Το παραπάνω πλαίσιο ικανοποιείται με βάση την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε εν προκειμένω, ενώ παράλληλα τα αποτελέσματα φαίνεται να συνάδουν ή να έχουν μια μικρή μείωση σε σχέση με αυτά της βιβλιογραφίας[51], [427], [428], [426], [52]. Ενδεχομένως η χαμηλή ικανότητα προσρόφησης να μπορούσε να βελτιωθεί με αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, όπως προτείνουν οι Hokkanen et al [429] και Rodrigues et al [430] στις εργασίες τους. Πιθανότατα η ενίσχυση ή τροποποίηση της σκόνης του υδροξυαπατίτη να ευνοούσε την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας[430]–[432].

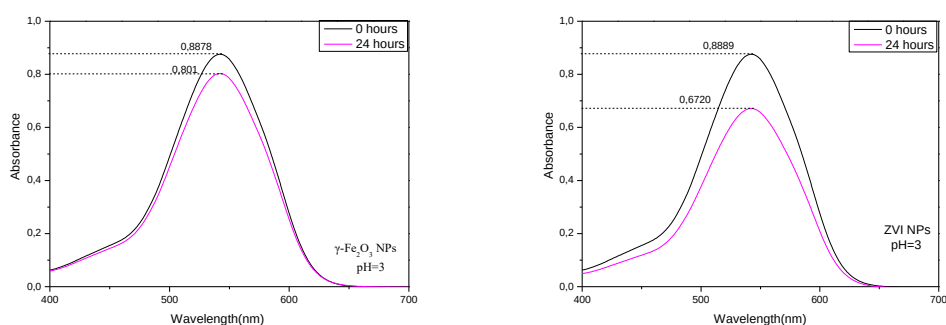
9.4 Μελέτη Υαλοποίησης- Σταθεροποίησης του Ρύπου [Cr(VI)]

9.4.1. Προσρόφηση Cr(VI)

Με βάση την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου της παραγράφου 9.3 του εν λόγω κεφαλαίου που προηγήθηκε, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι τα πιο κατάλληλα υλικά για το επόμενο στάδιο, αυτό δηλαδή της υαλοποίησης, ήταν τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους(ZVI). Τα δύο υλικά έχουν άλλωστε εκτενώς μελετηθεί βιβλιογραφικά ως προς την προσροφητική τους ικανότητα. Πιο συγκεκριμένα και τα δύο υλικά δοκιμάστηκαν ως προς την ικανότητά τους να προσροφήσουν εξασθενές χρώμιο σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις και η συμπεριφορά τους ήταν αρκετά ικανοποιητική,

ωστόσο η συγκέντρωση η οποία κατείχε το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης και στις δύο περιπτώσεις ήταν εκείνη των 6 mg/L. Μετά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών ακολούθησε το στάδιο της υαλοποίησης- ακινητοποίησης των υλικών αυτών που προηγουμένως είχαν προσροφήσει εξασθενές χρώμιο σε υαλώδη μήτρα. Για την προετοιμασία των δειγμάτων, παρασκευάστηκε αρκετή ποσότητα για καθένα από τα δείγματα με τον τρόπο που παρουσιάστηκε στο πειραματικό μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 4^ο) ενώ στη συνέχεια επαναλήφθηκε η διαδικασία της προσρόφησης, αυτή τη φορά σε αρκετά πυκνό υδατικό διάλυμα χρωμίου, συγκέντρωσης 1000 mg/L.

Στην εικόνα 9.11 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδη που προέκυψαν από τα διαλύματα συγκέντρωσης 1000 mg/L για τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και μηδενικού σθένους (ZVI), για 0 και 24 ώρες. Για την απλοποίηση των μετρήσεων το πυκνό διάλυμα υπέστη αραίωση προκειμένου να είναι δυνατόν να μετρηθεί.



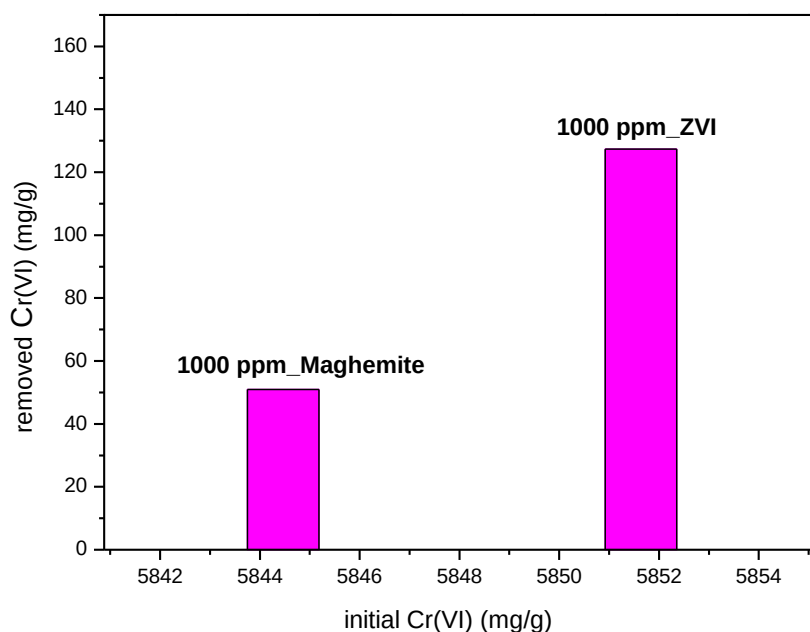
Εικόνα 9.11: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου σε συγκέντρωση 1000mg/L των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI), για 0 και 24 ώρες.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης της Εικόνας 9.9, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμάτων σε εξασθενές χρώμιο και οι τιμές παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 9.2.

Πίνακας 9.2: Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης, οι οποίες υπολογίστηκαν για 0 και 24 ώρες αντίδρασης για τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI) . Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων και στις δύο περιπτώσεις ήταν 2000 mg/L.

1000ppm				
Χρόνος (t=hours)	Νανοσωματίδια Μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)		Νανοσωματίδια Σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI)	
	Συγκέντρωση στο Ορατό (μετά την αραίωση) (mg/L)	Πραγματική Συγκέντρωση (mg/L)	Συγκέντρωση στο Ορατό (μετά την αραίωση) (mg/L)	Πραγματική Συγκέντρωση (mg/L)
0	0,8878	887,8	0,8889	888,9
24	0,8010	801,0	0,6720	672,0

Με βάση τις τιμές των συγκεντρώσεων $[\text{Cr(VI)}]_{24}$ μετά το πέρας των εικοσιτεσσάρων ωρών όπως παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 9.2), υπολογίστηκε ο λόγος $[\text{Cr(VI)}]_{24}/[\text{Cr(VI)}]_0$ (mg/g) και τα αποτελέσματα παριστάνονται γραφικά σε συνάρτηση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, στην Εικόνα 9.12.

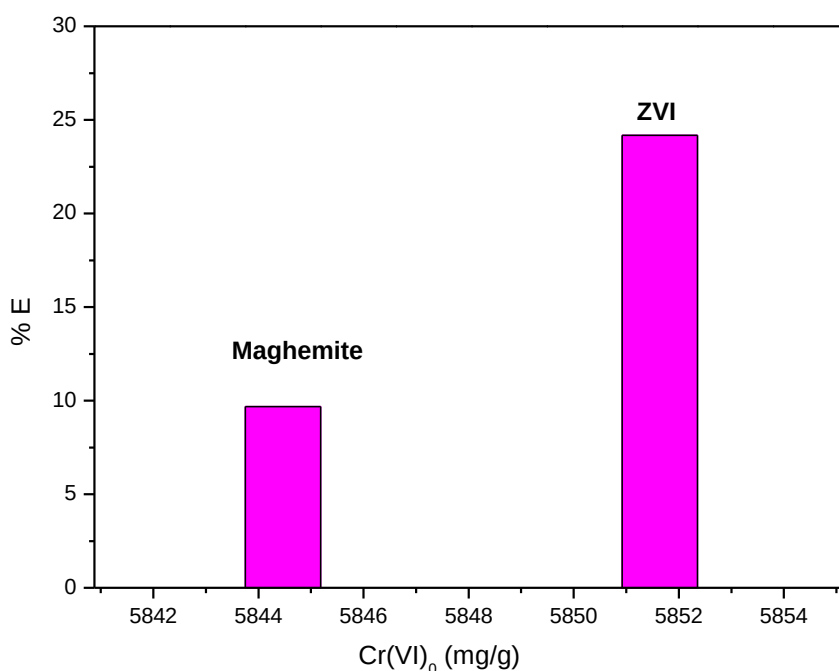


Εικόνα 9.12: Αρχικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων χρωμίου (Cr(VI)) σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση χρωμίου που προσροφήθηκε

Η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου E%, υπολογίστηκε για τις συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων από τη σχέση 8.1 (Κεφάλαιο 8^ο). Οι τιμές του E% που προέκυψαν από αυτή τη σχέση, αναπαρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με το χρόνο, στην Εικόνα 9.13.

$$E\% = \frac{[Cr^{6+}]_0 - [Cr^{6+}]_{24}}{[Cr^{6+}]_0} * 100\% \quad (8.1).$$

Όπου: $[Cr(VI)]_0$ = η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του εξασθενούς χρωμίου, $[Cr(VI)]_{24}$ = η συγκέντρωση του διαλύματος μετά από 24-ώρες αντίδρασης με το αναγωγικό υλικό.



Εικόνα 9.13: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τις δύο συγκεντρώσεις με τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους και τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη

Όπως είναι εμφανές από την εικόνα 9.13 το ποσοστό μείωσης χρωμίου στην περίπτωση των νανοσωματιδίων του μαγκεμίτη ήταν ~9,8%, ενώ στου σιδήρου μηδενικού σθένους 24,2%.

9.4.2.Ακίνητοποίηση του ρύπου σε φωσφορική ύαλο σιδήρου- Υαλοποίηση

Για τη μελέτη της υαλοποίησης επιλέχθηκε και σε αυτή την περίπτωση η δυαδική φωσφορική ύαλος σιδήρου με σύσταση $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$ (mol), η οποία έχει μελετηθεί εκτενώς σε προηγούμενα κεφάλαια. Μετά τη διαδικασία της προσρόφησης που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο 9.4.1, τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη και σιδήρου μηδενικού σθένους απομονώθηκαν από τα υπερκείμενα υγρά, αφού προηγουμένως φυγοκεντρήθηκαν και στη συνέχεια ξηράνθηκαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες στις υάλους που παρασκευάστηκαν. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι για να διατηρηθεί η σύσταση της υάλου,

χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες νανοσωματίδιων του σιδήρου και του οξειδίου Fe_2O_3 συνδυαστικά ως πρώτες ύλες μετά από κατάλληλους υπολογισμούς.

Οι ακριβείς ποσότητες των υάλων που παρασκευάστηκαν δείχνονται στον πίνακα 9.3:

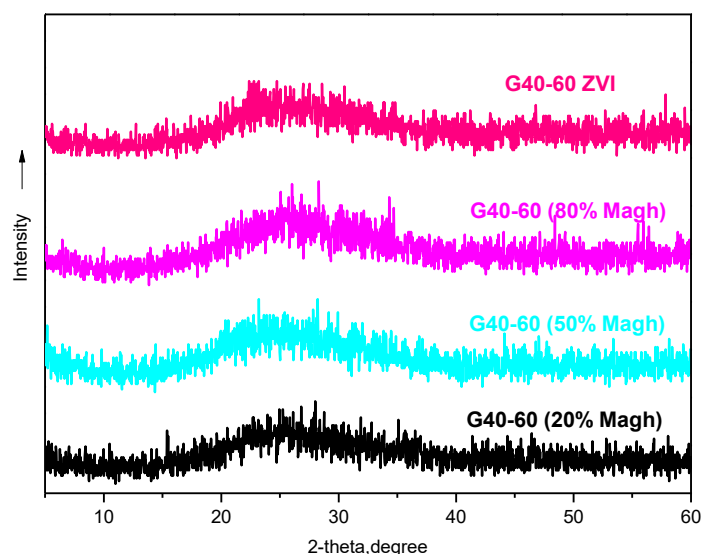
Πίνακας 9.3: Συστάσεις υάλων που παρασκευάστηκαν

	P_2O_5 (%mol)	40 Fe_2O_3 (%mol)	
		Fe_2O_3 (%mol)	ZVI (%mol)
G40-60 ZVI	60	20	20
	P_2O_5 (%mol)	Fe_2O_3 (%mol)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (%mol)
G40-60(+20%κ.β Magh)	60	32	8
G40-60 (+50%κ.β Magh)	60	20	20
G40-60(+80% κ.β Magh)	60	8	32

Στο εξής, οι ύαλοι θα αναγράφονται με την κωδική ονομασία G40-60 ZVI, G40- 60 (20% Magh), G40- 60 (50% Magh) και G40- 60 (80% Magh), ανάλογα με τις συστάσεις τους.

9.4.3.Περίθλαση ακτινών- X

Όπως παρατηρείται στην εικόνα 9.14, όλα τα δείγματα εμφανίζουν μία ευρεία ανάκλαση σε γωνία 2θ μεταξύ $18\text{-}30^\circ$. Η απουσία αιχμηρών κορυφών περίθλασης πιστοποιεί ότι δεν ανιχνεύονται κρυσταλλικές φάσεις, αλλά τα υλικά είναι υαλώδη με κυρίαρχη την άμορφη φάση καθώς όλα τα δείγματα εμφανίζουν ένα ευρύ προφίλ σκέδασης των ακτινών-X στις $\sim 28^\circ$.

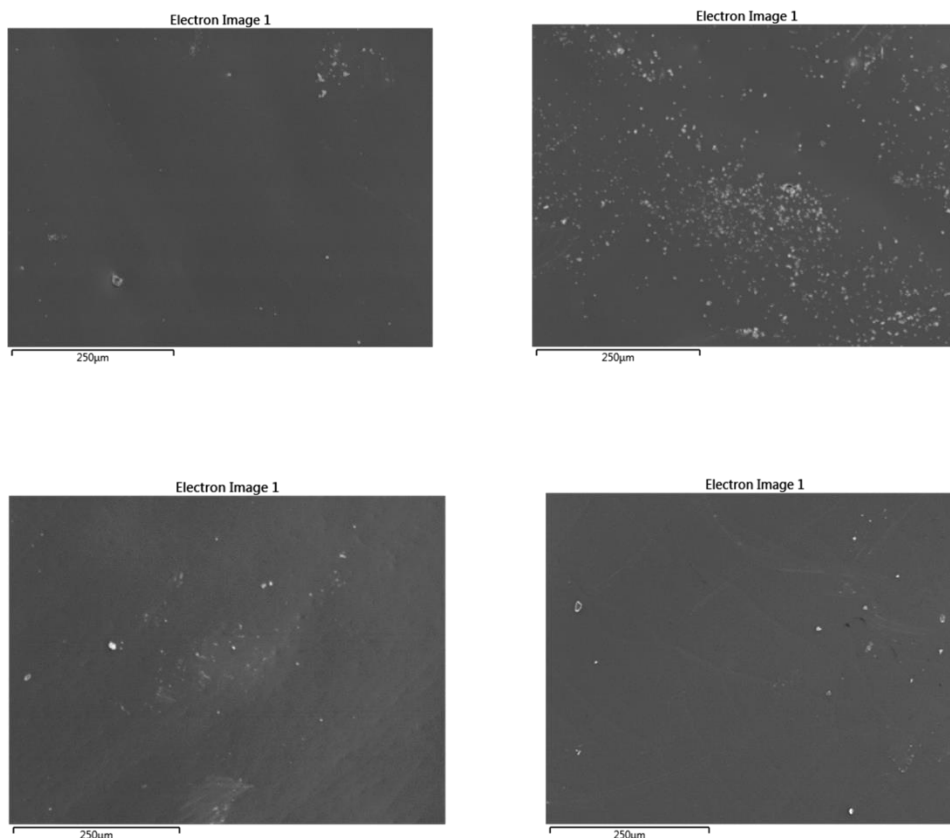


Εικόνα 9.14: Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X των υάλων που παρασκευάστηκαν μετά την προσρόφηση χρωμίου με σύσταση 0.40 Fe₂O₃- 0.60 P₂O₅

9.4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) –Ανάλυση EDS

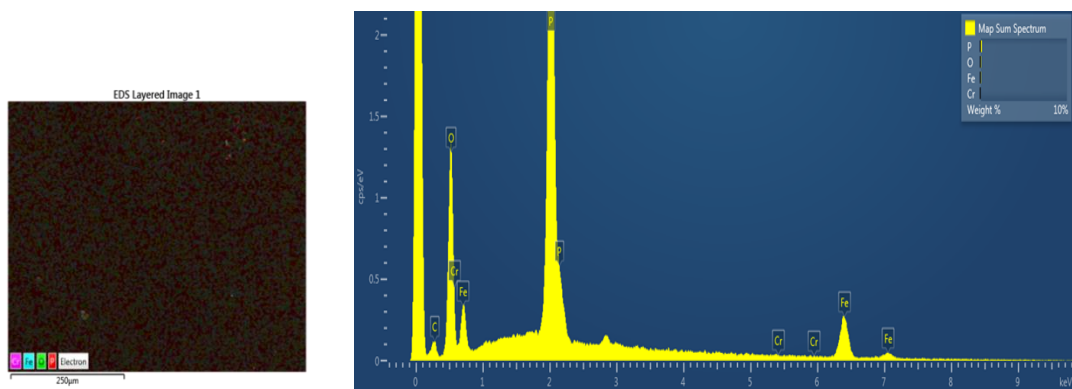
9.4.4.1. Μελέτη της επιφάνειας των υάλων με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η περίθλαση ακτίνων -X της προηγούμενης παραγράφου πιστοποίησε την υαλώδη δομή των υλικών που παρασκευάστηκαν. Ωστόσο, βασική προϋπόθεση ήταν να πιστοποιηθεί αν τελικά στην υαλώδη μήτρα ενσωματώθηκαν οι ποσότητες εκείνες των νανοσωματιδίων μαγνεμίτη (γ-Fe₂O₃) και σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI) οι οποίες προηγουμένως είχαν προσροφήσει εξασθενές χρώμιο -Cr(VI). Στην εικόνα 9.15 που ακολουθεί, εμφανίζονται οι εικόνες των υάλων G40-60 ZVI, G40-60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh) και G40-60 (80% Magh) οι οποίες συλλέχθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η μεγέθυνση στο μέγεθος της μικρο-κλίμακας ήταν 250 μm και για τις τέσσερις υάλους.

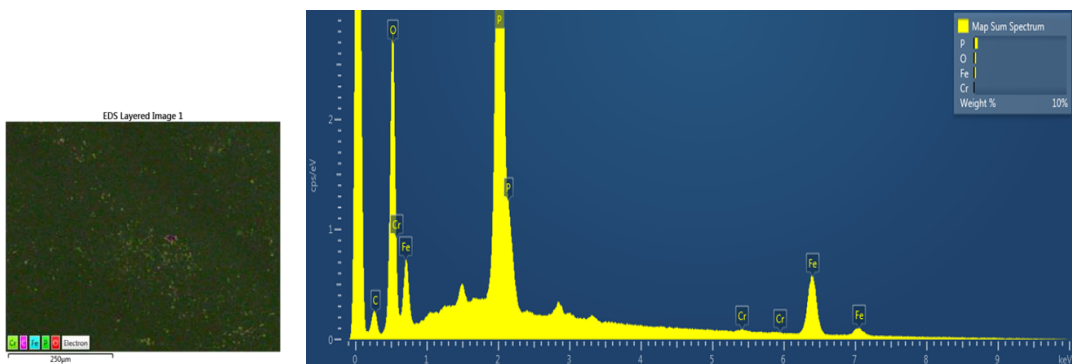


Εικόνα 9.15: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας υάλων: πάνω αριστερά: G40-60 (20% Magh), πάνω δεξιά: G40-60 (50% Magh), κάτω αριστερά: G40-60 (80% Magh) και κάτω δεξιά G40-60 ZVI.

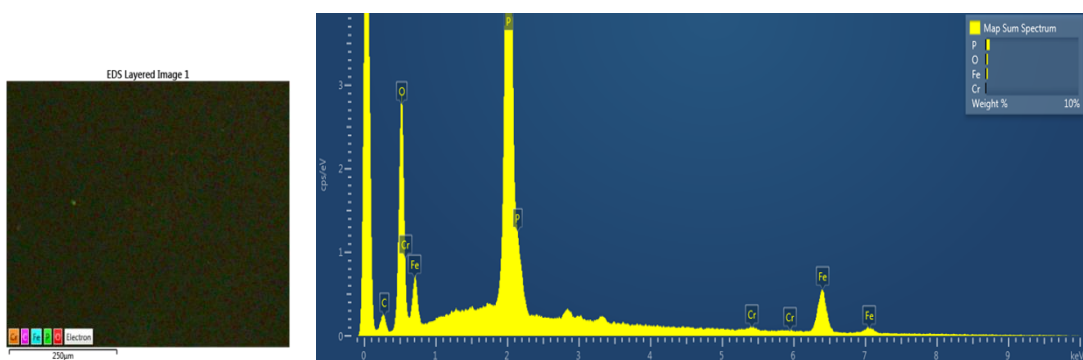
Οι επιφάνειες των υάλων έχουν τα χαρακτηριστικά της υαλώδους επιφάνειας, ωστόσο δεν επιδεικνύουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, ίσως εξαιτίας του μαύρου χρώματός τους. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χαρτογράφηση (mapping) και στοιχειακή ανάλυση με την μέθοδο της φασματοσκοπίας διασπειρόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS), προκειμένου να πιστοποιηθεί η παρουσία ή μη ύπαρξης εξασθενούς χρωμίου στο υαλώδες δικτύωμα. Στις εικόνες που ακολουθούν (9.16- 9.19) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χαρτογράφησης και της ποιοτικής ανάλυσης των υάλων που παρασκευάστηκαν.



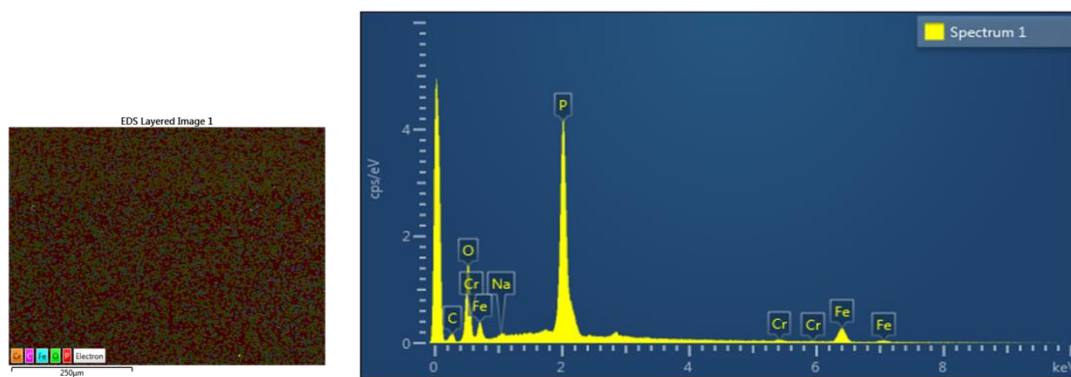
Εικόνα 9.16: Αποτελέσματα της χαρτογράφησης (δεξιά) και της ποιοτικής ανάλυσης (αριστερά) για την ύαλο G40-60 (20% Magh)



Εικόνα 9.17: Αποτελέσματα της χαρτογράφησης (δεξιά) και της ποιοτικής ανάλυσης (αριστερά) για την ύαλο G40-60 (50% Magh)



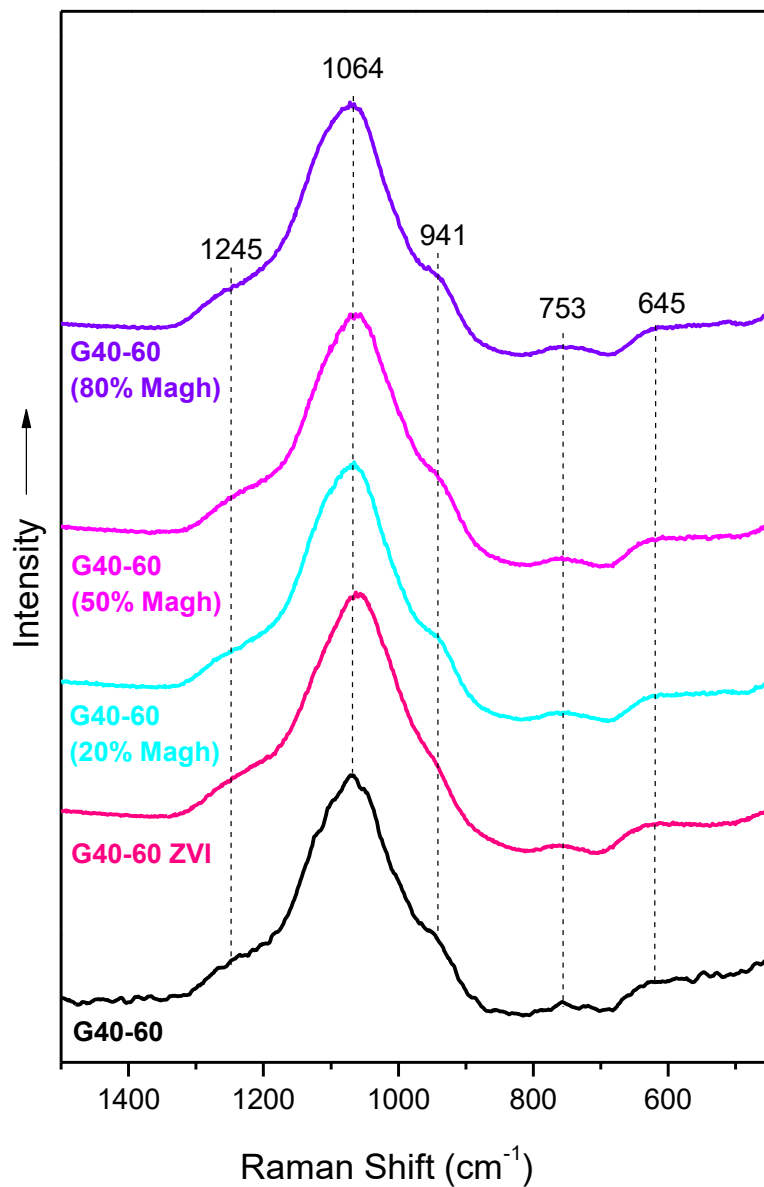
Εικόνα 9.18: Αποτελέσματα της χαρτογράφησης (δεξιά) και της ποιοτικής ανάλυσης (αριστερά) για την ύαλο G40-60 (80% Magh)



Εικόνα 9.19: Αποτελέσματα της χαρτογράφησης (δεξιά) και της ποιοτικής ανάλυσης (αριστερά) για την ύαλο G40-60 ZVI.

Από τα διαγράμματα στοιχειακής ανάλυσης στις τέσσερις διαφορετικές περιοχές για τις τέσσερις διαφορετικές υάλους των εικόνων 9.16- 9.19 παρατηρείται ότι η επιφάνεια του υλικού αποτελείται από σίδηρο (Fe), οξυγόνο (O), φώσφορο (P) και χρώμιο (Cr), επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ακινητοποίηση του χρωμίου στο υαλώδες δικτύωμα. Το ποσοστό του χρωμίου είναι με βεβαιότητα πολύ μικρό, της τάξης των ppm όπως άλλωστε παρουσιάστηκε στην παράγραφο 9.4, ωστόσο ο επιτυχής εγκλωβισμός είναι δυνατόν με τη ίδια πειραματική διαδικασία να λειτουργήσει σε μια ευρύτερη ποσοτικά κλίμακα. Παράλληλα, παρατηρείται στην ύαλο G40-60 ZVI η παρουσία μικρής ποσότητας νατρίου, η οποία πιθανότατα να προέρχεται από το βοροϋδρίδιο του νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των ZVI.

9.4.5. Φάσματα Raman

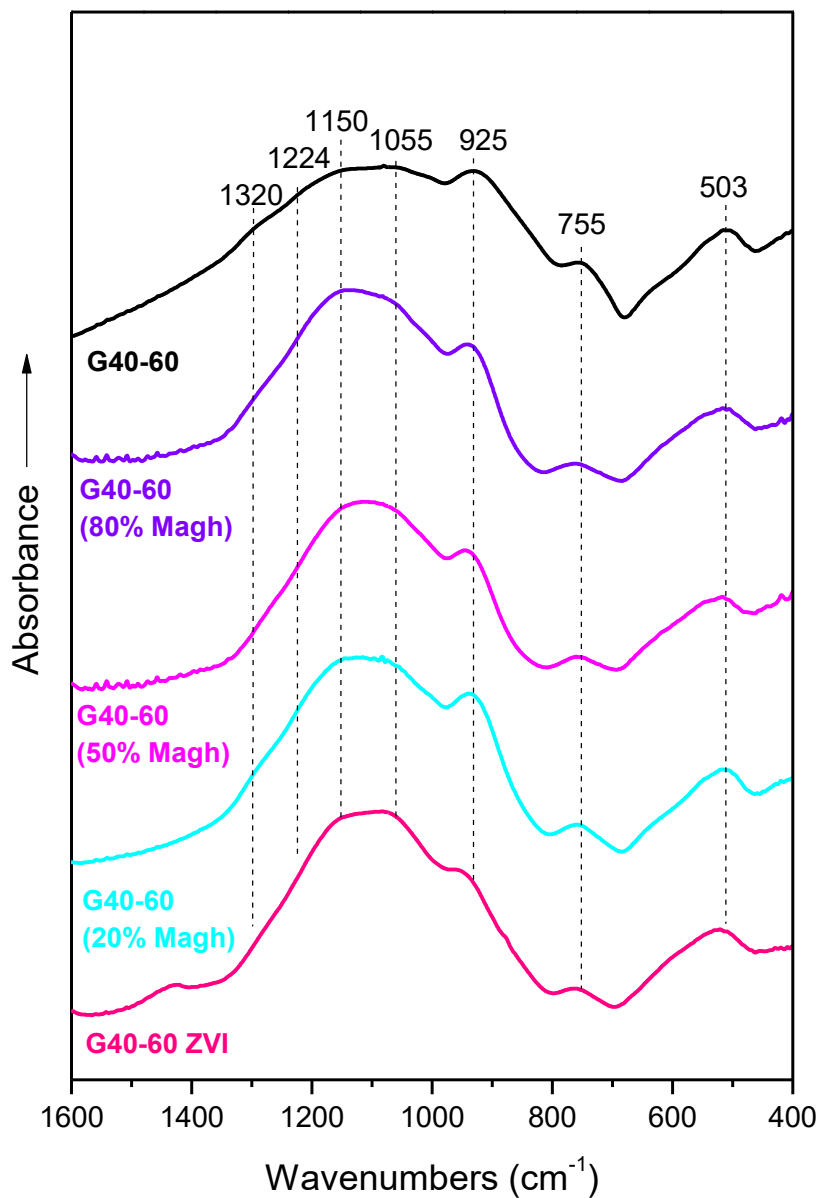


Εικόνα 9.20: Φάσματα Raman των φωσφορικών υάλων σιδήρου G40-60 ZVI, G40- 60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh), G40-60 (80% Magh), και G40-60 ($0.40\text{Fe}_2\text{O}_3$ $0.60\text{P}_2\text{O}_5$)

Στην εικόνα 9.20 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των φωσφορικών υάλων σιδήρου G40-60 ZVI, G40- 60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh) και G40-60 (80%

Magh), καθώς επίσης και το φάσμα της υάλου αναφοράς 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅ (G40-60), προκειμένου να γίνει η σύγκρισή τους. Η ανάλυση του φάσματος της υάλου 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅ και η απόδοση των διαφόρων ταινιών έχει αναφερθεί προηγουμένως. Όπως έχει ειπωθεί, η ύαλος με σύσταση 0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅ έχει τα χαρακτηριστικά μιας δομής η οποία κυριαρχείται από πυροφωσφορικές μονάδες (P₂O₇)⁴⁻[239]. Οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται οι διάφορες ταινίες δεν παρουσιάζουν καμία διαφοροποίηση και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ούτε και η ένταση των ταινιών διαφέρει, εκτός από μικρές διαφοροποιήσεις στις εντάσεις του ώμου στους 941 cm⁻¹ και στις ταινίες στους 753 cm⁻¹. Οι μικροαλλαγές αυτές είναι αποτέλεσμα της εισαγωγής των μαγνητικών νανοσωματιδίων που περιέχουν ως αρχικές πρώτες ύλες για την παρασκευή των υάλων διαφορετικά ποσοστά δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου.

9.4.6. Φάσματα Υπερύθρου του συστήματος



Εικόνα 9.21: Φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου G40-60 ZVI, G40-60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh), G40-60 (80% Magh) και G40-60 (0.40Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅)

Στην εικόνα 9.21 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου G40-60 ZVI, G40-60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh) και G40-60

(80% Magh), καθώς επίσης και το φάσμα της υάλου αναφοράς $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ (G40-60). Και στην περίπτωση των φασμάτων υπερύθρου η ανάλυση του φάσματος της υάλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ και η απόδοση των διαφόρων ταινιών έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως.

Στην εικόνα 9.21 οι διαφορές ανάμεσα στα φάσματα υπερύθρου είναι σαφώς πιο ευδιάκριτες από ότι στα αντίστοιχα φάσματα Raman. Όπως διαπιστώνεται από την σύγκριση των φασμάτων με αυτό της αναφοράς (G40-60), η απορρόφηση των ταινιών στους 1150 cm^{-1} και στους 1055 cm^{-1} , οι οποίες έχουν αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης των πυροφωσφορικών (Q^1) και ορθοφωσφορικών (Q^0) μονάδων, αυξάνει στα φάσματα των υάλων G40-60 ZVI, G40- 60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh) και G40-60 (80% Magh) σε σχέση με αυτό της αναφοράς (G40-60). Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αύξηση της ταινίας στους 1150 cm^{-1} φαίνεται να συνδέεται με τη διάσπαση των φωσφορικών αλυσίδων και την παράλληλα αύξηση του αριθμού των τερματικών φωσφορικών μονάδων PO_3^{-2} , δηλ. υποδηλώνει ένα φωσφορικό δικτύωμα μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης. Η δομή αυτών των υάλων είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί ως ένα διαταραγμένο δίκτυο πυροφωσφορικών ομάδων $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ οι οποίες συνδέονται με ένα μίγμα δισθενών και τρισθενών ιόντων σιδήρου με σύνταξη FeO_6 και FeO_4 . Στην πλειοψηφία τους τα οξυγόνα συνδέονται με γέφυρες Fe-O-P. Οι παρατηρούμενες μικρές διαφορές μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική συγκέντρωση των κατιόντων δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου στις υάλους που παρασκευάστηκαν με πρώτες ύλες τα NPs του σιδήρου. Τα νανοσωματίδια αυτά αν και οξειδώνονται μερικώς κατά την παρασκευή των υλικών (π.χ NPs $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), είναι αναμενόμενο να οδηγούν σε διαφορετικούς λόγους $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ σε σχέση με την ύαλο αναφοράς.

9.4.7. Δοκιμή Έκπλυσης

Οι δοκιμές έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν την Ευρωπαϊκή τυποποιημένη μέθοδο EN 12457-2 και τη μέθοδο των ΗΠΑ TCLP 1311. Οι μάζες των υάλων, το είδος και το pH των διαλυμάτων δίδονται στον πίνακα 9.4:

Πίνακας 9.4 : Συνθήκες Δοκιμών Έκπλυσης

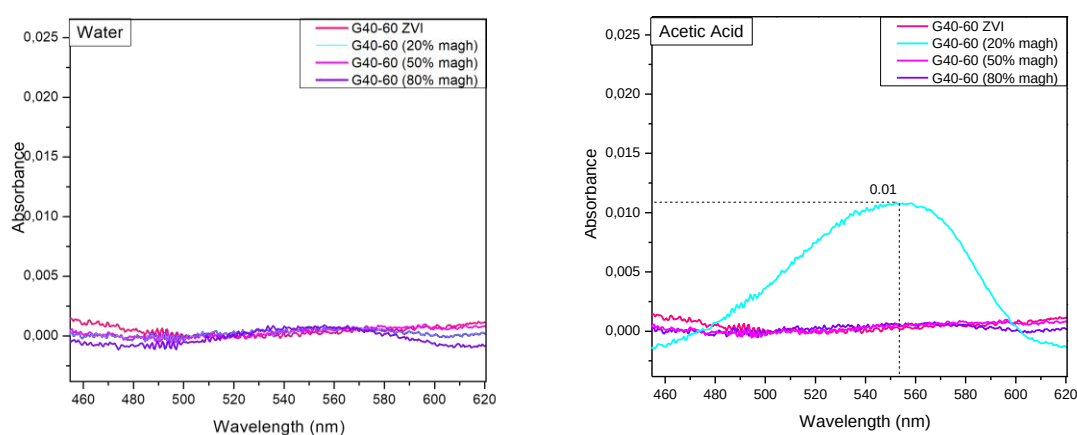
European Standard Leaching Test EN 124572 (CEN, 2002)								
ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	Ύαλος	Λόγος (L/Kg)	Αρχικό pH Διαλύματος	Τελικό pH Διαλύματος	Αρχική Μάζα Υάλου (g)	Τελική Μάζα Υάλου (g)	Όγκος Διαλύματος (ml)	Χρόνος Παραμονής (hours)
	G40-60 (20% Magh)	10	7,0	6,7	0,4488	0,4488	4,488	24
	G40-60 (50% Magh)	10	7,2	6,8	0,2861	0,2861	2,861	24
	G40-60 (80% Magh)	10	7,0	6,7	0,1565	0,1565	1,565	24
	G40-60 (ZVI)	10	7,0	6,6	0,0768	0,0768	0,768	24
TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure- US EPA, 1992)								
ΟΞΙΚΟ ΟΞΥ	G40-60 (20% Magh)	20	2,3	2,2	0,1480	0,1480	2,972	18
	G40-60 (50% Magh)	20	2,3	2,3	0,0624	0,0624	1,248	18
	G40-60 (80% Magh)	20	2,4	2,1	0,0662	0,0662	1,324	18
	G40-60 (ZVI)	20	2,4	2	0,0294	0,0294	0,588	18

Οι ύαλοι, πριν τοποθετηθούν στο υδατικό διάλυμα ή στο διάλυμα οξικού οξέος ζυγίστηκαν και στη συνέχεια, αφού μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων, τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό ανακινητήρα. Μετά το πέρας των εικοσιτεσσάρων και δεκαοκτώ ωρών αντίστοιχα, το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε εκ νέου.

Οι ύαλοι αρχικά ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως που περιείχε υδατικό διάλυμα ή διάλυμα οξικού οξέος

συγκεκριμένου pH. Τα κομμάτια των υάλων συλλέχθηκαν μετά από χρόνο παραμονής 18 και 24 h στα διαλύματα και αφού στεγνώθηκαν, ζυγίστηκαν εκ νέου. Από τα υπερκείμενα υγρά των διαλυμάτων μετρήθηκε η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου, όπως στην ενότητα 9.3.1.

Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης που προέκυψαν από το υπερκείμενο των διαλυμάτων νερού και οξικού οξέος, παρουσιάζονται στην εικόνα 9.22:

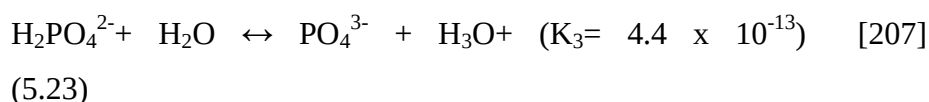
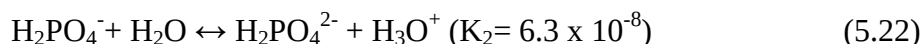
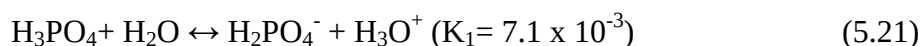


Εικόνα 9.22: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης που προέκυψαν από το υπερκείμενο των διαλυμάτων νερού (αριστερά) και οξικού οξέος (δεξιά) των υάλων G40-60 ZVI, G40- 60 (20% Magh), G40- 60 (50% Magh) και G40- 60 (80% Magh).

Όπως είναι δυνατόν να παρατηρηθεί στην εικόνα 9.22, τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης σε νερό θερμοκρασίας δωματίου αποδεικνύει τη μη απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου, γι' αυτό και η απορρόφηση είναι μηδενική. Το αποτέλεσμα ήταν γενικά αναμενόμενο, αφού ως γνωστόν οι φωσφορικές ύαλοι και ειδικότερα η σύσταση $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ παρουσιάζει υψηλή χημική ανθεκτικότητα. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι μετά από εικοσιτέσσερις ώρες, το pH όλων των διαλυμάτων υπέστη μια μικρή μείωση.

Αυτή η μείωση στις τιμές του pH συνδέεται με τη χημική ανθεκτικότητα των υάλων και αποδίδεται στην διάβρωσή τους με το χρόνο και την απελευθέρωση φωσφορικών ιόντων από την επιφάνεια των υάλων στα διαλύματα. Αυτή η μετακίνηση των ιόντων από το στερεό στο διάλυμα παίζει σημαντικό ρόλο στον

καθορισμό του βασικού ή όχι χαρακτήρα του διαλύματος (φωσφορικά ανιόντα μειώνουν το pH του διαλύματος). Συγκεκριμένα, η αποσύνθεση των φωσφορικών οντοτήτων προς το μεταβαλλόμενο διάλυμα είναι πολύ πιθανό να δημιουργεί φωσφορικό οξύ από την παρουσία οντοτήτων H_2PO_4^- . Αυτού του είδους οι οντότητες λαμβάνονται από τη διάσπαση του ορθοφωσφορικού οξέος στο νερό [433]–[436], όπως αναφέρθηκαν στο 5^ο κεφάλαιο της διατριβής:



Οι σταθερές διαχωρισμού επέτρεψαν το συμπέρασμα ότι τα διυδρογόνα φωσφορικά ιόντα H_2PO_4^- στο νερό είναι πολύ πιο άφθονα σε σύγκριση με τα μονοϋδρογόνα φωσφορικά ιόντα H_2PO_4^- και φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} [207].

Στην περίπτωση του οξικού οξέος παρατηρείται ότι οι ύαλοι G40-60 ZVI, G40-60 (50% Magh) και G40-60 (80% Magh) έχουν μηδενική απορρόφηση, γεγονός που σημαίνει ότι δεν απελευθέρωσαν εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) στο διάλυμα. Αντίθετα, η ύαλος G40-60 (20% Magh) φαίνεται να έχει μια μικρή απελευθέρωση εξασθενούς χρωμίου στο υπερκείμενο, η οποία αντιστοιχεί σε 0,216 mg/L. Σε όλες, πάντως, τις περιπτώσεις, όπως άλλωστε φαίνεται και στον πίνακα 9.4, η μάζα των υάλων δεν μειώθηκε, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου αποτελούν ένα περιβάλλον κατάλληλο για ακινητοποίηση ρύπων.

9.4.8. Χημική Ανθεκτικότητα

Σε προηγούμενα κεφάλαια έχει ήδη πραγματοποιηθεί ανάλυση στην πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων σιδήρου. Από την ανάλυση που προηγήθηκε κατέστη σαφές ότι η εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων σιδήρου οφείλεται στην αντικατάσταση των δεσμών P–O–P από πιο ανθεκτικούς στην ενυδάτωση P–O–Fe δεσμούς [335]. Αυξάνοντας το ποσοστό σιδήρου, ο αριθμός των P–O–Fe δεσμών αυξάνει και ο αριθμός των γεφυρωμένων οξυγόνων P–O–P μειώνεται [219], [335], έτσι ώστε το φωσφορικό δίκτυο να

μεταβάλλεται από μεταφωσφορική δομή με τη μορφή αλυσίδων σε διμερή πυροφωσφορική και εν τέλει σε απομονωμένη ορθοφωσφορική δομή [187], [239]. Ως εκ τούτου, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να αποσαφηνιστεί η συμπεριφορά της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων που παρασκευάστηκαν μετά την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου σε νανοσωματίδια σιδήρου, δηλαδή μαγκεμίτη (γ - Fe_2O_3) και σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI). Στον πίνακα 9.5 δίδονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των φωσφορικών υάλων σιδήρου 40-60 ZVI, 40- 60 (20% Magh), 40- 60 (50% Magh) και 40- 60 (80% Magh).

Επίσης παρατίθεται και το φάσμα της υάλου 40 Fe_2O_3 -60 P_2O_5 για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (D_R) και του $\log D_R$.

Πίνακας 9.5: Πειραματικά δεδομένα και τιμές χημικής ανθεκτικότητας των υάλων G40-60 ZVI, G40- 60 (20% Magh), G40- 60 (50% Magh) και G40- 60 (80% Magh) και και G40-60 (0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5).

G40-60 ZVI							
HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,2063	0,2063	0,5857	0	843,43	1,1856E-08	-7,926
3		0,2063	0,5857	0	2530,29	3,9521E-09	-8,403
7		0,2063	0,5857	0	5904,00	1,6938E-09	-8,771
G40- 60 (20% Magh)							
HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R
1	0,1958	0,1958	0,3714	0	534,86	1,8697E-08	-7,728
3		0,1958	0,3714	0	1604,57	6,2322E-09	-8,205
7		0,1958	0,3714	0	3744,00	2,6709E-09	-8,573
G40- 60 (50% Magh)							
HΜΕΡΕΣ	W _{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W _{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm ²)	DW (g)	S*t (cm ² *min)	D _R	logD _R

1	0,1707	0,1707	0,5143	0	740,5714	1,3503E-08	-7,870
3		0,1707	0,5143	0	2221,714	4,5010E-09	-8,347
7		0,1707	0,5143	0	5184,00	1,9290E-09	-8,715

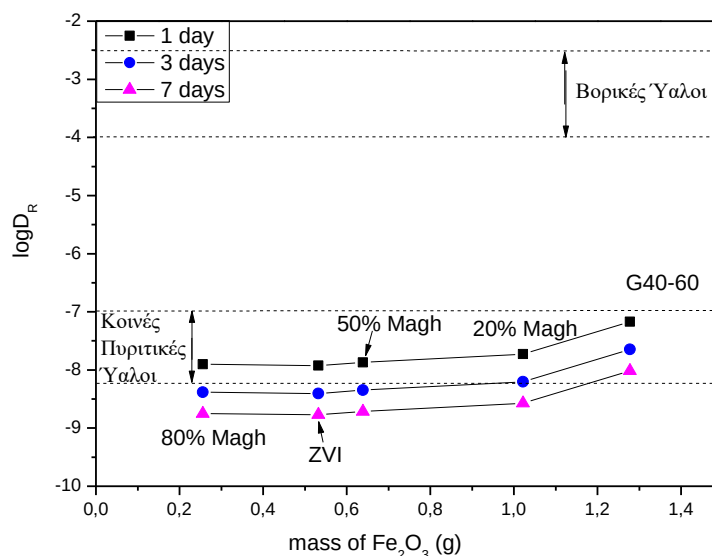
G40- 60 (80% Magh)

HMEPEΣ	W_{APXIKO} (g)	W_{TEAIKO} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm²)	DW (g)	S*t (cm²*min)	D_R	logD_R
1	0,1663	0,1663	0,5571	0	802,2857	1,2464E-08	-7,904
3		0,1663	0,5571	0	2406,857	4,1548E-09	-8,381
7		0,1663	0,5571	0	5616	1,7806E-09	-8,749

G40-60 (0.40 Fe₂O₃-0.60 P₂O₅)

HMEPEΣ	W_{APXIKO} (g)	W_{TEAIKO} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm²)	DW (g)	S*t (cm²*min)	D_R	logD_R
1	0,3052	0,3051	1,029	0,0001	1481,143	6,7515E-08	-7,171
3	0,3051	0,3051	1,029	0,0001	4443,429	2,2505E-08	-7,648
7	0,3051	0,3051	1,029	0,0001	10368,000	9,6450E-09	-8,016

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων των παραπάνω πινάκων, παρουσιάζονται στην συνέχεια τα διαγράμματα χημικής ανθεκτικότητας (εικόνα 9.23) σε συνάρτηση με τη μάζα Fe₂O₃ (g) που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 9.23: Διάγραμμα λογαρίθμου ταχύτητας διαλυτοποίησης $\log D_R$ των υάλων G40-60 ZVI, G40-60 (20% Magh), G40-60 (50% Magh) και G40-60 (80% Magh) και G40-60 (0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5). Δείχνονται επίσης συγκριτικά οι περιοχές $\log D_R$ για τις βορικές και πυριτικές υάλους από την βιβλιογραφία

Στην εικόνα 9.23 είναι εμφανές ότι ο ρυθμός διάλυσης όλων των εξεταζομένων φωσφορικών υάλων παρουσιάζει μείωση αυξανόμενου του χρόνου έκθεσης. Παρατηρείται επίσης ότι το σύστημα υάλων παρουσιάζει εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα, η οποία κυμαίνεται στις ίδιες τιμές με εκείνη των πυριτικών υάλων, ενώ παράλληλα είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την χημική ανθεκτικότητα των απλών βορικών υάλων. Ακόμη, φαίνεται ότι η φωσφορική υάλος σιδήρου, σύστασης 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 , σε σχέση με τις άλλες τρεις υάλους εμφανίζει το μεγαλύτερο ρυθμό διάλυσης, επομένως τη μικρότερη χημική ανθεκτικότητα. Η αμέσως μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού διάλυσης είναι εκείνη της υάλου G40-60 (20% Magh), η οποία κατέχει το μικρότερο ποσοστό νανοσωματιδίων μαγκεμίτη, τα οποία είχαν προηγουμένως προσροφήσει χρώμιο. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τη δοκιμή έκπλυσης, αφού στο διάλυμα οξικού οξέος η συγκεκριμένη σύσταση ήταν η μοναδική η οποία απελευθέρωσε ελάχιστο ποσοστό ιόντων εξασθενούς χρωμίου (0,216 mg/L). Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι με την αύξηση της ποσότητας των νανοσωματιδίων μαγκεμίτη μειώνεται ο ρυθμός διάλυσης, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η χημική ανθεκτικότητα. Εξάιρεση αποτελεί η φωσφορική

ύαλος σιδήρου G40-60 ZVI, η οποία έχει την καλύτερη χημική ανθεκτικότητα, ωστόσο το ποσοστό της σε μάζα νανοσωματιδίων είναι λίγο μικρότερο από εκείνο της υάλου G40- 60 (80% Magh).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με εκείνα των φασματοσκοπιών Raman και υπερύθρου που προηγήθηκαν και φαίνεται ότι η χρήση των μαγνητικών νανοσωματιδίων, ως πρώτων υλών, με το προσροφημένο χρώμιο έχει μια σχετική επίδραση στη δομή της υάλου. Το σημαντικό γεγονός είναι ότι το εξασθενές χρώμιο ακινητοποιείται πλήρως εντός της υάλου και αδρανοποιείται με ασφάλεια, ενώ παράλληλα και η χημική ανθεκτικότητα της υάλου -μήτρας αυξάνει σημαντικά με την διαδικασία ακινητοποίησης.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ- ΜΕΘΟΔΟΣ ROBOCASTING

10.1. Εισαγωγή

Τα κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, στη χημική βιομηχανία, τη μηχανική, την ηλεκτρονική, την αερομηχανική και τη βιοϊατρική μηχανική. Οι ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν τόσο ευέλικτα περιλαμβάνουν υψηλή μηχανική αντοχή και σκληρότητα, καλή θερμική και χημική σταθερότητα και θερμική, οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική απόδοση. Τα κεραμικά υλικά μπορούν να μορφοποιηθούν σε επιθυμητά σχήματα, με αρχικές πρώτες ύλες ένα μίγμα σκονών με ή χωρίς συνδετικές ουσίες ή άλλου είδους προσθήκες, χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνολογίες, όπως για παράδειγμα τη χύτευση με έγχυση, τη συμπίεση με μήτρα, τη χύτευση ταινιών, χύτευση γέλης κ.λπ. [437]. Ωστόσο, αυτού του είδους οι τεχνικές μορφοποίησης δημιουργούν περιορισμούς όσον αφορά τη μακροχρόνια χρήση και το υψηλό κόστος. Δομές με αρκετά πολύπλοκες γεωμετρίες και συνδεδεμένες εσωτερικά οπές είναι αδύνατο να παραχθούν με χύτευση. Ως εκ τούτου, η κατεργασία κεραμικών συστατικών μπορεί να γίνει εξαιρετικά δύσκολη εξαιτίας της ακραίας σκληρότητάς και ψαθυρότητάς τους. Εν ολίγοις, όχι μόνο τα εργαλεία κοπής υπόκεινται σε σοβαρές φθορές, αλλά μπορεί επίσης να προκληθούν ελαττώματα όπως ρωγμές σε μέρη των κεραμικών. Παράλληλα, ένα ακόμη ελάττωμα των τεχνικών αυτών είναι και η δυσκολία επίτευξης καλής ποιότητας επιφάνειας και με ακρίβεια όσον αφορά στις διαστάσεις του κεραμικού υλικού.

Η εμφάνιση τρισδιάστατων (3D) τεχνολογιών εκτύπωσης, οι οποίες αναφέρονται επίσης και ως προσθετική κατασκευή (AM-Addictive Manufacturing), θεωρείται επανάσταση στον κατασκευαστικό τομέα. Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι επί της ουσίας μια σειρά προηγμένων τεχνολογιών κατασκευής οι οποίες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φυσικών τμημάτων με χαρακτηριστικό τρόπο, προσθήκη δηλαδή από σημείο- σε σημείο, από γραμμή προς γραμμή και από στρώμα προς στρώμα, από μοντέλα υπολογιστικών προγραμμάτων 3D CAD που είναι ψηφιακά τεμαχισμένα σε διατομές 2D. Η τρισδιάστατη εκτύπωση αποτελεί μια μοναδική κατασκευαστική φιλοσοφία η οποία επιτρέπει την ευέλικτη προετοιμασία πολύπλοκων κατασκευών οι οποίες είναι δύσκολο να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας παραδοσιακές τεχνικές όπως χύτευση και μηχανική κατεργασία [438]. Επιπλέον, η παραγωγικότητα είναι δυνατόν να αυξηθεί σημαντικά, καθώς πολλών ειδών αντικείμενα είναι δυνατόν να

παρασκευαστούν με μία μόνο εκτέλεση. Επομένως, η τρισδιάστατη εκτύπωση έχει αποκτήσει τεράστια δυναμική στον επιστημονικό και στον τομέα της μηχανικής από τη δεκαετία του 1980 έως και σήμερα [439].

Τα πολυμερικά υλικά έχουν ερευνηθεί εκτενώς έχοντας παράγει εκπληκτικά αποτελέσματα όσον αφορά την ποιότητα κατασκευής [440], [441], ενώ αντίστοιχα η εκτύπωση κεραμικών και μεταλλικών υλικών συνεχίζει να προσελκύει το πεδίο της έρευνας [442], [443]. Υπάρχουν αρκετές εξειδικευμένες διαδικασίες προσθετικών κατασκευών (AM) για την επίτευξη γεωμετρικά σύνθετων πολυμερικών, κεραμικών και μεταλλικών κατασκευών. Τέτοιου είδους διαδικασίες είναι η επιλεκτική τήξη με λέιζερ (SLM), η δεξαμενή πολυμερισμού (ψηφιακή προβολή φωτός (DLP)), η στερεολιθογραφία (SLA) με βάση τη ρητίνη η οποία επιτυγχάνει σκλήρυνση με υπεριώδη ακτινοβολία και η τεχνική Robocasting [444]–[447].

Από αυτές τις τεχνικές, η επιλεκτική τήξη με λέιζερ (SLM) είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για υψηλής ποιότητας μεταλλική εκτύπωση. Ωστόσο, είναι ένα ακριβό εργαλείο που απαιτεί την εισαγωγή λέιζερ υψηλής ενέργειας. Η τεχνική πολυμερισμού δεξαμενής είναι δημοφιλής επιλογή στην κεραμική εκτύπωση 3D, με γρήγορη ταχύτητα και ικανότητα εκτύπωσης δομών υψηλής ανάλυσης[448]. Ωστόσο, πάσχει διότι πρόκειται για τεχνική που εφαρμόζεται σε περιορισμένο εύρος υλικών.

Γενικότερα υπάρχει ενδιαφέρον στην ανάπτυξη μιας γενικής αλλά οικονομικής τεχνικής, η οποία θα έχει τη δυνατότητα εκτύπωσης μεγάλου εύρους μεταλλικών και κεραμικών υλικών. Οι τεχνικές εκτόξευσης μελάνης και δέσμευσης συνδετικών κατέχουν τη δυνατότητα εκτύπωσης μεγάλου εύρους υλικών με υψηλή ανάλυση. Ωστόσο περιορίζονται σε μικρές κατασκευές και τραχύ φινίρισμα επιφάνειας [449], [450].

Η ρομποχύτευση (Robocasting) είναι μια δημοφιλής τεχνική 3D εκτύπωσης λόγω της σχετικής απλότητας με τεράστιο εύρος επιλογής υλικών[446], [451]–[454]. Παράλληλα, κατέχει ένα πρόσθετο πλεονέκτημα, καθώς είναι δυνατόν να εξοπλιστεί με πολλαπλές κεφαλές εκτύπωσης καθιστώντας τη την πιο βιώσιμη επιλογή για εκτύπωση πολλών υλικών με ελάχιστη σπατάλη υλικού [455]. Οι πρώτες ύλες της τεχνικής Robocasting μπορεί να είναι υδατικά σκευάσματα [451], [456]–[459], διαλυτών [460]–[462] και φωτοσκληρυνόμενων υλικών [446], [463]. Ωστόσο, αυτού του είδους τα σκευάσματα έχουν κάποια μειονεκτήματα. Η διαδικασία σκλήρυνσης μιας δομής μέσω μιας υδατικής ή διαλυτικής μεθόδου μπορεί να επιτευχθεί εύκολα με

επιφανειακή εξάτμιση νερού ή πτητικών υγρών[457]. Τα υδατικά σκευάσματα ή εκείνα που βασίζονται σε διαλύτες, έχουν αρκετά μειονεκτήματα όπως η ευθραυστότητα των παραγόμενων υλικών (green bodies) και ο κακός έλεγχος της διαδικασίας ξήρανσης [464]. Αυτού του είδους τα μειονεκτήματα είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε δυσανάλογη πλευρική συρρίκνωση και σε ρωγμές [464], [465].

Μια άλλη τεχνική robocasting είναι η φωτοθεραπεία. Καλά ελεγχόμενη και ομοιόμορφη σκλήρυνση μπορεί επίσης να επιτευχθεί μέσω βελτιστοποίησης της έντασης και του χρόνου σκλήρυνσης. Υψηλής ποιότητας τρισδιάστατες δομές μετά από πυροσυσσώματωση (πλήρης πυκνότητα χωρίς ρωγμές) έχουν παρατηρηθεί σε αρκετά οξειδία λευκού χρώματος (πυριτία, αλουμίνα, ζirkονία, κ.λπ.), εξαιτίας του χαμηλού τους δείκτη διάθλασης [446], [463]. Ωστόσο, η τεχνική δεν είναι κατάλληλη για κεραμικά υλικά υψηλότερου δείκτη διάθλασης παραδείγματος χάριν νιτρίδια, καρβίδια και οξειδία μαύρου χρώματος[439], [466]. Η σκλήρυνση, ή λανθάνουσα σκλήρυνση [Self-curing (or latent curing)] είναι μία ακόμη τεχνική σκλήρυνσης. Έχει προταθεί για 3D δομές κεραμικών και πολυμερικών μητρών[466]–[469]. Μικρά ποσοστά (κατά βάρος) κεραμικών υλικών σε σκόνη προστίθενται με σκοπό την πλήρωση της πολυμερικής μήτρας προκειμένου να βελτιωθεί η μηχανική αντοχή της. Ωστόσο, η πυροσυσσώματωση για πυκνές κεραμικές δομές δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί βιβλιογραφικά[457].

Η εισαγωγή της 3D εκτύπωσης στην κατασκευή κεραμικών συστατικών προσφέρει εξολοκλήρου νέες δυνατότητες για την αντιμετώπιση των προκλήσεων και προβλημάτων τα οποία αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η τρισδιάστατη εκτύπωση αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Marcus et al. [470] και από τους Sachs et al. [471] τη δεκαετία του 1990. Μέχρι σήμερα, με τις τελευταίες εξελίξεις στην επιστήμη υλικών και στην επιστήμη των υπολογιστών, έχει αναπτυχθεί μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογιών 3D εκτύπωσης ειδικά για την κατασκευή κεραμικών. Σύμφωνα με τη μορφή της προεπεξεργασμένης πρώτης ύλης πριν από την εκτύπωση, αυτές οι τεχνολογίες μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε μεθόδους με βάση πολτούς, σκόνη και ρευστά υλικά.

Η τεχνική Robocasting χρησιμοποιεί ρομποτική για την στρωματική εναπόθεση κεραμικών παστών μέσω ενός ακροφυσίου. Τα ανοίγματα των στομιών είναι δυνατόν να κυμαίνονται από δύο έως δέκα χιλιοστά. Η διαδικασία βασίζεται στην εξώθηση κεραμικών πολτών υψηλής φόρτωσης που περιλαμβάνει συνήθως 50-65 vol.%

κεραμική σκόνη, <15 vol.% οργανικά πρόσθετα και 35–50 vol.% πτητικό διαλύτη (συνήθως νερό). Δεδομένου ότι η εξάντληση του συνδετικού υλικού δεν αποτελεί πρόβλημα, ένα πυκνό κεραμικό μέρος μπορεί να σχηματιστεί ελεύθερα, να στεγνώσει και να συντηχθεί σε λιγότερο από 24 ώρες [472].

Σε γενικές γραμμές, ένας «πολτός» robocasting πρέπει να πληροί τρία κριτήρια:

- 1) πρέπει να είναι ψευδοπλαστικό ώστε να ρέει μέσα από ένα μικρό στόμιο με μέτριους ρυθμούς διάτμησης.
- 2) πρέπει να τοποθετηθεί σε μη ρευστή μάζα κατά τη διανομή και
- 3) πρέπει να είναι σε θέση να "δέχεται" πολλαπλά στρώματα χωρίς ελαττώματα για να σχηματίσει ομοιόμορφη μάζα.

Πιθανώς η πιο μοναδική και ενδιαφέρουσα πτυχή της ρομποχύτευσης είναι η διαδικασία με την οποία ο ρέοντας ψευδοπλαστικός πολτός μεταμορφώνεται σε μια στερεή μάζα μετά την εναπόθεση. Σε αντίθεση με τη χύτευση γέλης και άλλες τεχνικές κατασκευής ελεύθερης μορφής, η ρομποχύτευση δεν απαιτεί αντιδράσεις οργανικού πολυμερισμού ή στερεοποίηση ενός πολυμερούς τήγματος για τον στερεό μετασχηματισμό. Αντίθετα, προκειμένου να διατηρηθεί η δομική ακεραιότητα κατά την κατασκευή ενός υλικού, η τεχνική αυτή βασίζεται στη ρεολογία του εναποτιθέμενου πολτού και στη μερική ξήρανση των επιμέρους στρώσεων [472].

Σαφώς η «ρομποχύτευση» είναι μια αρκετά ευέλικτη τεχνική στο εύρος των υλικών που είναι δυνατόν να «τυπώσει», ωστόσο είναι κατά κάποιον τρόπο περιορισμένη στα σχήματα τα οποία μπορεί να σχηματίσει. Τα μέρη θα έχουν μονίμως άκρες γωνιών εξαιτίας της κατασκευαστικής φύσης της στρωματοποίησης και τα υποστρώματα θα πρέπει να εκτυπωθούν για να επιτρέπουν σημαντικές προεξοχές ή μεγάλες συνδέσεις στοιχείων [473], [474].

Το μέγεθος των άκρων καθορίζεται από την ακτίνα του τυπωμένου νήματος, έτσι κυμαίνεται συνήθως από 100 έως 250 μm , ενώ άλλες τεχνικές όπως η στερεο-ολιθογραφία μπορούν να επιτύχουν το ένα πέμπτο αυτού του μεγέθους. Το πραγματικό πλεονέκτημα της ρομποχύτευσης έγκειται στη μηχανική ποιότητα του παραγόμενου υλικού και στην ευελιξία της τεχνικής για την εκτύπωση διαφορετικών υλικών. Η πλήρης πυκνότητα των μερών εξώθησης έχει αποδειχθεί εύκολα με τη συμβατική επεξεργασία των παραγόμενων μερών (green parts) [475], [476].

Προς το παρόν η ρομποχύτευση είναι σχετικά περιορισμένη στο πεδίο των εμπορικών εφαρμογών της. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή είναι η παραγωγή υλικών ξύλινης μορφής [456], [477]–[484]. Ωστόσο, η τεχνική Robocasting είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την κατασκευή υλικών σε σύγκριση με άλλες τεχνικές κατασκευής πρόσθετων, καθώς επιτρέπει ακριβείς τρισδιάστατες αρχιτεκτονικές με ακρίβεια, ελεγχόμενο πορώδες για να κατασκευαστεί το υλικό γρήγορα και σχετικά φθηνά, πλεονεκτήματα που την καθιστούν μια τεχνική ιδιαίτερα ελκυστική για εμπορική χρήση[485]. Αυτά τα παραγόμενα υλικά πιστεύεται ότι έχουν μεγάλη δυναμική στη μηχανική ιστών, ιδιαίτερα για την παραγωγή βιο-συμβατών μοσχευμάτων οστών, καθώς τείνουν να παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη από τους αφρούς ίδιου πορώδους, επιτρέποντας την εισροή, την αύξηση του αίματος και των ιστών που βοηθούν στην αποκατάσταση του τραυματισμού. Άλλες εργασίες έχουν εξετάσει τη χρήση των τρισδιάστατων αρχιτεκτονικών σε τεχνικές διήθησης όπου απαιτείται αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες[485], ως καταλυτικά υλικά για τη μεγιστοποίηση της επιφάνειας[455], και ως ενισχυτικές φάσεις σε σύνθετα υλικά διεισδυτικής φάσης (μετά από διήθηση με πολυμερή ή κράματα [486]).

10.2. Πειραματικές Παράμετροι

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η τεχνική της ρομποχύτευσης που χρησιμοποιήθηκε στηρίζεται στην εξώθηση πάστας από ένα ακροφύσιο, η οποία εναποτίθεται στρώμα με στρώμα, ενώ το επιθυμητό σχήμα κατασκευάζεται με σχεδιασμό μέσω υπολογιστικού προγράμματος (CAD). Το «μελάνι» αποτελεί αποτέλεσμα ανάμειξης σκόνης του κεραμικού- στην περίπτωση της παρούσας διατριβής, υάλου- και νερού, ενώ παράλληλα προστίθενται και μικρά ποσοστά πρόσθετων επεξεργασίας, όπως συνδετικοί, διασκορπιστικοί και πηκτικοί παράγοντες, προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες. Το κατάλληλο «μελάνι», θα πρέπει να ρέει σταθερά κάτω υπό κατάλληλη διατμητική τάση, προκειμένου να μη φράξει το ακροφύσιο. Θα πρέπει, εν ολίγοις, οι «γραμμές» που εξέρχονται από το ακροφύσιο να είναι πιο λεπτές, έχοντας μια συμπεριφορά διατμητικής ροής, ενώ στη συνέχεια να παρουσιάζουν μια γρήγορη ανάκτηση δομής

(εσωτερικής) προκειμένου να συγκρατείται το σχήμα, προσφέροντας παράλληλα μηχανική υποστήριξη στο επόμενο στρώμα. Για να ρυθμιστεί, επομένως, η κατάλληλη ιξωδοελαστική συμπεριφορά, απαιτείται μια σειρά πειραματικών παραγόντων [487]. Οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι ρυθμίζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των εναιωρημάτων έναρξης είναι οι εξής ακόλουθοι:

- Μέγεθος φόρτωσης στερεού
- Κατανομή μεγέθους σωματιδίων
- Σχήμα σωματιδίων
- Πυκνότητα
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στερεών/ υγρών επιφανειών [487].

Η μεγιστοποίηση της στερεής φόρτωσης (solid loading) αποτελεί σημαντικό ζήτημα για την ελαχιστοποίηση παραλλαγών των διαστάσεων κατά τα στάδια ξήρανσης και πυροσυσσώματωσης [487]. Μια προφανής συνέπεια της αύξησης του κλάσματος όγκου στερεού και διεσπαρμένων στερεών σε μια δεδομένη ποσότητα σκόνης αποτελεί η αύξηση του ιξώδους του τελικού εναιωρήματος. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να επιτευχθεί μια ισορροπία ανάμεσα στα δύο αυτά ασύμβατα, ωστόσο επιθυμητά χαρακτηριστικά: σχετικά χαμηλό ιξώδες και μέγιστο ποσοστό φόρτωσης στερεού.

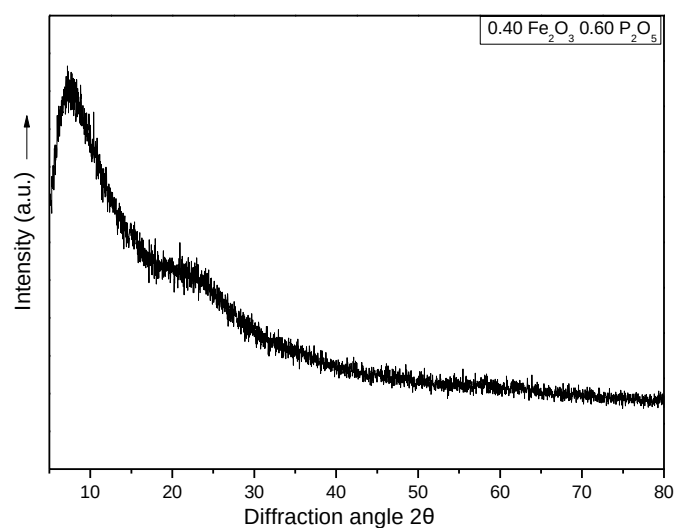
Οι απωστικές δυνάμεις ανάμεσα στα σωματίδια απαιτούνται προκειμένου να επικαλύψουν τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals για να παραχθούν πυκνά και ομοιογενή εναιωρήματα με ικανοποιητικές ιδιότητες ροής σε κολλοειδή μορφή. Οι απωστικές αυτές δυνάμεις πιθανότατα να είναι ηλεκτροστατικής φύσεως ή να έχουν δημιουργηθεί μέσω πολυμερικών ειδών, τα οποία προσροφώνται ειδικά στην επιφάνεια των σωματιδίων ή ακόμη επιτυγχάνονται με μεικτή ηλεκτροστερική σταθεροποίηση, όταν ως παράγοντες διασποράς χρησιμοποιούνται πολυηλεκτρολύτες. Οι αλληλεπιδράσεις στερεών- υγρού είναι δυνατόν να ελεγχθούν με την επιλογή κατάλληλων πρόσθετων επεξεργασίας για το συγκεκριμένο σύστημα [488].

10.3 Αποτελέσματα

Η ύαλος $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ (mol) που χρησιμοποιήθηκε στο τελικό στάδιο της τεχνικής Robocasting έχει αναλυθεί εκτενώς σε προηγούμενα κεφάλαια. Ωστόσο, η υαλώδης φύση του υλικού που προέκυψε από τη σύνθεσή της σε μεγάλη ποσότητα (75 g) για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, επιβεβαιώθηκε από το διάγραμμα περίθλασης ακτινών- X που παρουσιάζεται στη συνέχεια. Τα αποτελέσματα της ξηρής και υγρής άλεσης που ακολούθησε περιλαμβάνουν τις μετρήσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων και πυκνότητας, ενώ η δομή του τελικού υλικού που παρασκευάστηκε με την τεχνική Robocasting μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και με μετρήσεις χημικής ανθεκτικότητας.

10.3.1. Περίθλαση ακτινών-X

Στην εικόνα 10.1. παρουσιάζεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών- X της ύαλου $0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ - $0.60 \text{ P}_2\text{O}_5$ (mol), όπου και διαπιστώνεται η άμορφη φύση του υλικού με την εμφάνιση της ευρείας κορυφής στις 25° . Ως γνωστόν στα κρυσταλλικά υλικά τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά σε 3D χώρο. Στην περίπτωση, λοιπόν, περιοδικής διάταξης ατόμων, οι ακτίνες X διασκορπίζονται μόνο σε ορισμένες κατευθύνσεις όταν χτυπούν τα σχηματισμένα επίπεδα πλέγματος, προκαλώντας αιχμές υψηλής έντασης. Στην περίπτωση ενός άμορφου υλικού, όπως η ύαλος της εικόνας 10.1, οι ακτίνες- X σκεδάζονται σε πολλές κατευθύνσεις, δημιουργώντας μια κορυφή κατανεμημένη σε ένα ευρύ φάσμα (2 Theta) αντί για στενότερες κορυφές υψηλής έντασης.



Εικόνα 10.1: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X της υάλου του 40Fe₂O₃-60P₂O₅ (x% mol)

10.3.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων καθορίζει την ισορροπία μεταξύ «πλευστότητας» και τάσεων καθίζησης, καθώς και τη φαινομενική αύξηση του κλάσματος όγκου-στερεών, λόγω του ενυδατωμένου πάχους επιφανειακής στοιβάδας (δ), η οποία διαμορφώνεται γύρω από κάθε διασκορπισμένο σωματίδιο, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Phi_{eff} = \varphi \left(1 + \frac{\delta}{\alpha} \right)^3, \quad (10.1)$$

Όπου:

φ_{eff} = κλάσμα όγκου στερεού

φ = πραγματικό κλάσμα όγκου στερεού

α = πραγματική ακτίνα των σωματιδίων

Στην παραπάνω εξίσωση θεωρείται ότι το δ εξαρτάται αποκλειστικά από τις συναρτήσεις ακτινικής διασποράς/ υλικό και επομένως είναι δυνατόν να θεωρηθεί ανεξάρτητο από το μέγεθος των σωματιδίων. Μια εμφανής συνέπεια της εξίσωσης

είναι η δραστική φθίνουσα τάση του μέγιστου εφικτού φορτίου των στερεών όταν η επεξεργασία είναι λεπτομερέστερη και δημιουργεί λεπτότερα νανοσωματίδια.

Τα σκληρά συσσωματώματα τείνουν να προσδίδουν χαμηλές ιδιότητες ροής στα αιωρήματα, καταλήγοντας στη χρήση διαδικασιών διάσπασης των συσσωματωμάτων χαμηλής διατμητικής ταχύτητας. Η αποτελεσματική διάσπαση των σκληρών συσσωματωμάτων είναι εξαιρετικής σημασίας για τη βελτίωση της συμπεριφοράς του συστήματος ως προς τη ροή, την ομοιογένεια και την ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης του κεραμικού παρασκευάσματος. Η ομοιογένειά του (μικρά μεγέθη σωματιδίων και μεγέθη πόρων που συντομεύουν τις διαδρομές διάχυσης) επιτρέπει την πλήρη συμπύκνωση υπό-μικρομετρικών μεγεθών κόκκων και διάφανων κεραμικών, τα οποία παρασκευάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τους Ben-Arfa, B. A. E. *et al.* [488] στην εργασία τους που περιλαμβάνει ρομποχύτευση υάλων οι οποίες παράχθηκαν με τη μέθοδο sol-gel, σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των σωματιδίων παίζει η αναλογία σφαιρών- σκόνης και της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας. Ωστόσο καταλήγουν ότι τον πιο καθοριστικό παράγοντα αποτελεί η αναλογία σφαιρών- σκόνης κατά τη διάρκεια της υγρής άλεσης, καθώς μειώνει το πλάτος της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, οδηγώντας σε πιο στενή κατανομή και αύξηση του όγκου επί τοις εκατό των λεπτών σωματιδίων. Μάλιστα, μετά από διάφορες αναλογίες που δοκιμάστηκαν στην εργασία τους, κατέληξαν ότι η ελαχιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων λαμβάνει χώρα με αναλογία σφαιρών-σκόνης =10, όπως άλλωστε πραγματοποιήθηκε και στην εν λόγω εργασία.

Στον πίνακα 10.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, όπως εξετάστηκαν μετά την υγρή άλεση. Από το σύνολο της σκόνης που παρασκευάστηκε, πάρθηκαν συνολικά δύο δείγματα (Ch.20\$1 και Ch.20\$2), ενώ οι μετρήσεις για το καθένα από αυτά επαναλήφθηκαν 12 φορές και η μέση τιμή των μετρήσεων αυτών παρουσιάζεται στον πίνακα 10.1.

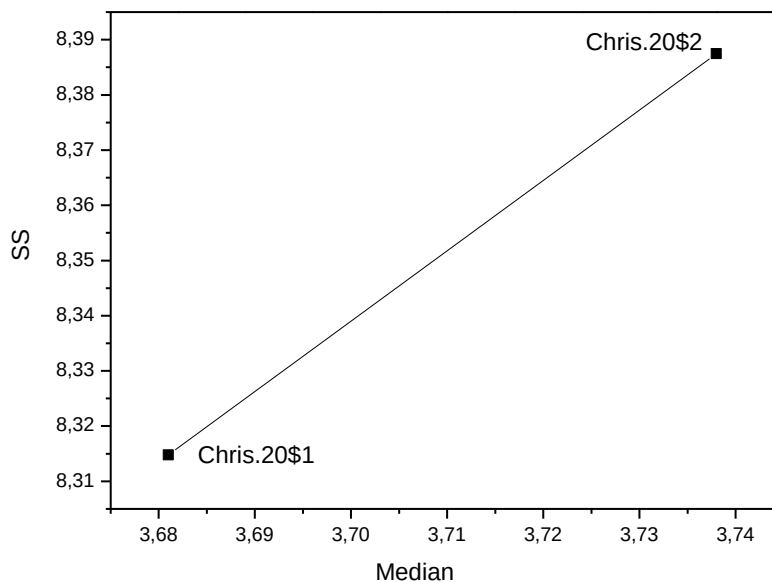
Πίνακας 10.1.: Μέσο μέγεθος σωματιδίων, διάμετροι και πλάτος κατανομής εύρους μεγέθους

ΔΟΚΙΜΗ	ΜΕΣΟ ΜΕΓΕΘΟΣ (μm)	ΔΙΑΜΕΤΡΟΙ (μm)					ΠΛΑΤΟΣ
		D_{10}	D_{25}	D_{50}	D_{75}	D_{90}	
Ch.20\$1	3,681	0,433	1,210	2,754	5,210	8,472	2,91
Ch.20\$2	3,738	0,469	1,252	2,816	5,313	8554	2,87

Παράλληλα, στην εικόνα 10.2, παρατίθεται το πλάτος της κατανομής, το οποίο ονομάζεται εύρος μεγέθους (SS) και το οποίο προκύπτει από τον ακόλουθο τύπο:

$$SS = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (10.2)$$

Οι παράμετροι D_{90} , D_{10} και D_{50} αντιπροσωπεύουν τις ισοδύναμες διαμέτρους των σωματιδίων, στις οποίες υπάρχει το 90%, το 10% και το 50% της συνολικής κατανομής.



Εικόνα 10.2: Εύρος μεγέθους σωματιδίων (SS) δύο δοκιμών από το σύνολο της σκόνης που προέκυψε από την υγρή άλεση

Λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική κατανομή μεγέθους σωματιδίων μιας αλεσμένης σκόνης η οποία περιλαμβάνει μικρά, μεσαία και μεγάλα μεγέθη, η μαθηματική περιγραφή είναι πιθανόν να επιτευχθεί καταλλήλως χρησιμοποιώντας μια πολυπαραμετρική κατανομή Weibull, η οποία προέρχεται από το γενικό τύπο που ακολουθεί:

$$f = f_{1,0} \left(\frac{K_1}{\lambda_{1,0}} \right) \left(\frac{D_i}{\lambda_{1,0}} \right)^{K_1-1} \exp \left[- \left(\frac{D_i}{\lambda_{1,0}} \right)^{K_1} \right] + f_{2,0} \left(\frac{K_2}{\lambda_{2,0}} \right) \left(\frac{D_i}{\lambda_{2,0}} \right)^{K_2-1} \exp \left[- \left(\frac{D_i}{\lambda_{2,0}} \right)^{K_2} \right] + f_{3,0} \left(\frac{K_3}{\lambda_{3,0}} \right) \left(\frac{D_i}{\lambda_{3,0}} \right)^{K_3-1} \exp \left[- \left(\frac{D_i}{\lambda_{3,0}} \right)^{K_3} \right] \quad (10.2)$$

Όπου:

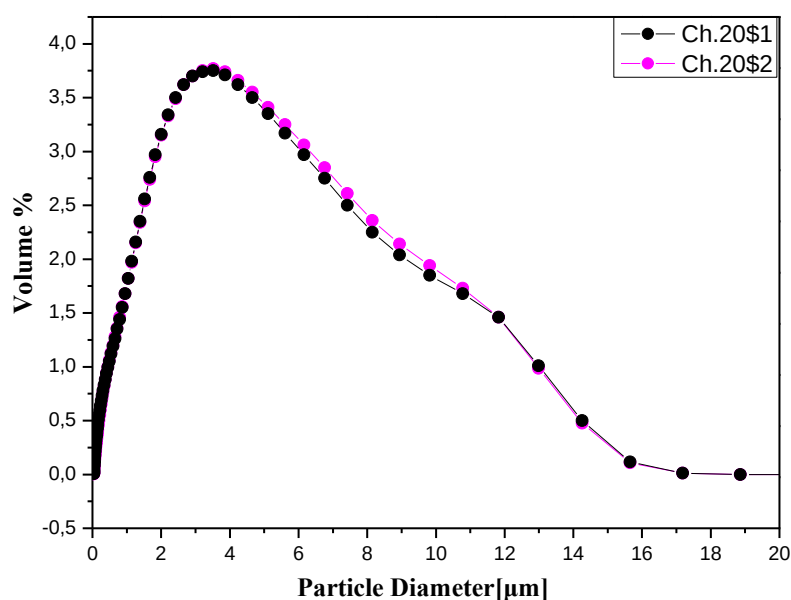
D_i = η διαφορική παράμετρος

$F_{j,0}$ = δηλώνει τη σχετική συμβολή του στοιχείου j στην περιοχή 1-3

$\lambda_{j,0}$ = το μέσο μέγεθος της συγκεκριμένης συνιστώσας

κ_j = η παράμετρος Weibull

Η υπολογισμένη κατανομή όγκου σωματιδίων σε μορφή καμπυλών για κάθε συνιστώσα παρουσιάζεται στην εικόνα 10.3:



Εικόνα 10.3: Κατανομή όγκου σωματιδίων σε μορφή καμπυλών για κάθε συνιστώσα

10.3.3. Μετρήσεις Πυκνότητας

Η πυκνότητα του συστήματος είναι δυνατόν να βελτιωθεί σημαντικά με την ανάμειξη κατάλληλων κλασμάτων όγκου διαφορετικών μεγεθών σωματιδίων με επαρκείς αναλογίες μέσου μεγέθους, προκειμένου να ταιριάζει στο μοντέλο του Furnas [489]. Έτσι, συμπληρώνοντας τους παρενθετικούς χώρους που απομένουν μεταξύ των πιο χοντρόκοκκων και πιο λεπτόκοκκων σωματιδίων, υπάρχει ένα επιπλέον πλεονέκτημα απελευθέρωσης μέσω διασποράς από αυτά τα διαστήματα, τα οποία διατίθενται για τη ροή, μειώνοντας το ιξώδες και επιτρέποντας επιπλέον αύξηση του μεγέθους φόρτωσης στερεών. Αν και υπάρχουν σημαντικά κέρδη τα οποία λαμβάνονται από την επεξεργασία των κονιαμάτων, τα χονδρόκοκκα σωματίδια στο κεραμικό παρασκεύασμα (green body) τείνουν να σχηματίσουν ένα είδος σκελετικού πλαισίου, το οποίο εμποδίζει την αύξηση της πυκνότητας κατά την έψηση, ακυρώνοντας τα πλεονεκτήματα χρήσης υψηλότερων πυκνοτήτων κεραμικού παρασκευάσματος.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, για να είναι σε θέση να επιτευχθεί η ρομποχύτευση, θα πρέπει να μεγιστοποιηθεί η σταθερά φόρτωσης και να μειωθεί το ιξώδες. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι 3,6 nm, το οποίο συνάδει με βιβλιογραφικές αναφορές [487], [488], [490] που αφορούν την τεχνική αυτή. Αντίστοιχα και οι τιμές της πυκνότητας θα πρέπει να έχουν ανάλογες τιμές με τη βιβλιογραφία.

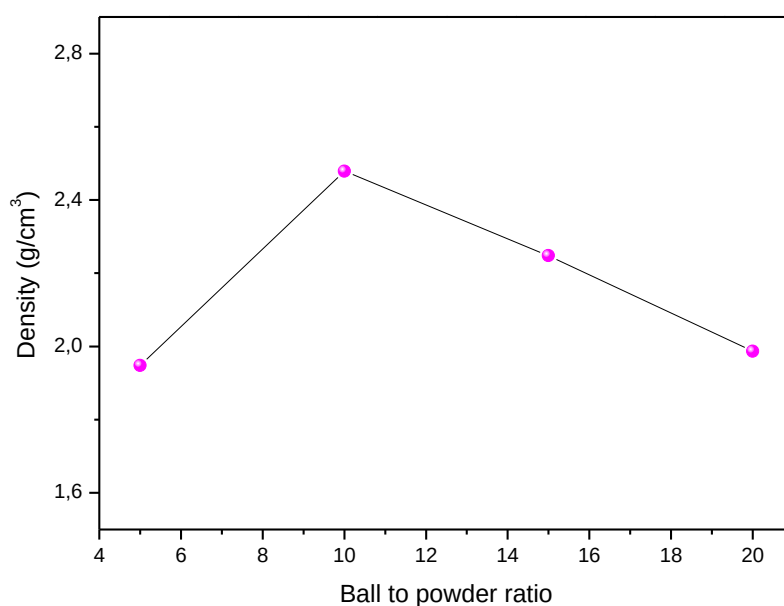
Σε παλαιότερες μελέτες [487], [488] έχει υπογραμμιστεί ότι σημαντικό παράγοντα για την αύξηση ή μείωση της πυκνότητας κατέχει η αναλογία σφαιρών-σκόνης που χρησιμοποιήθηκε κατά την υγρή άλεση με αιθανόλη.

Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πυκνότητας με διαφορετικές αναλογίες σφαιρών-σκόνης, προκειμένου να επιλεχθεί το σύστημα με τη μέγιστη πυκνότητα. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 10.2) παρατίθενται οι αναλογίες σφαιρών-σκόνης και οι πυκνότητες των συστημάτων.

Πίνακας 10.2: Αναλογίες σφαιρών- σκόνης, χρόνος άλεσης και πυκνότητα των δειγμάτων

Δείγμα	Αναλογία Σφαιρών -Σκόνης	Χρόνος Υγρής Άλεσης (min)	Πυκνότητα
Ch.\$BPR_5	5	120	1,948
Ch.\$BPR_10	10	120	2,479
Ch.\$BPR_15	15	120	2,248
Ch.\$BPR_20	20	120	1,987

Παράλληλα στην εικόνα 10.4 παρουσιάζεται η πυκνότητα συναρτήσει της αναλογίας σφαιρών- σκόνης.

**Εικόνα 10.4:** Εξάρτηση της πυκνότητας από την αναλογία σφαιρών- σκόνης.

Όπως είναι εμφανές από τα αποτελέσματα του πίνακα 10.2 και της εικόνας 10.4, η αναλογία σφαιρών- σκόνης παρουσιάζει μέγιστο για BPR= 10. Ωστόσο, φαίνεται ότι οι αλλαγές στην πυκνότητα είναι ανεπαίσθητες σε σχέση με τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στην κατανομή μεγέθους σωματιδίων άλλων ερευνητικών εργασιών [488]. Όσον αφορά στην περίπτωση της πυκνότητας, φαίνεται ότι η αναλογία σφαιρών- σκόνης=5(BPR= 5) προκαλεί μείωση της πυκνότητας, ενώ κατ' αντιστοιχία η αναλογία σφαιρών- σκόνης=10, είχε ως αποτέλεσμα μια γενική αύξησή της, πιθανώς λόγω μιας αποτελεσματικότερης καταστροφής των συσσωματωμάτων. Παράλληλα, περεταίρω αύξηση της αναλογίας σφαιρών- σκόνης σε 15 και 20 αντίστοιχα είχε ως αποτέλεσμα χαμηλότερες τιμές πυκνότητας. Αυτή η φθίνουσα

τάση, πιθανότατα οφείλεται στην παραγωγή υπερβολικά λεπτών σωματιδίων, τα οποία «συσκευάζονται» σε λιγότερο πυκνές δομές σε σύγκριση με τη μικρότερη αναλογία σφαιρών- σκόνης, ως αποτέλεσμα των έντονων πιέσεων που δέχονται.

10.3.4. Βελτιστοποίηση μελάνης Robocasting

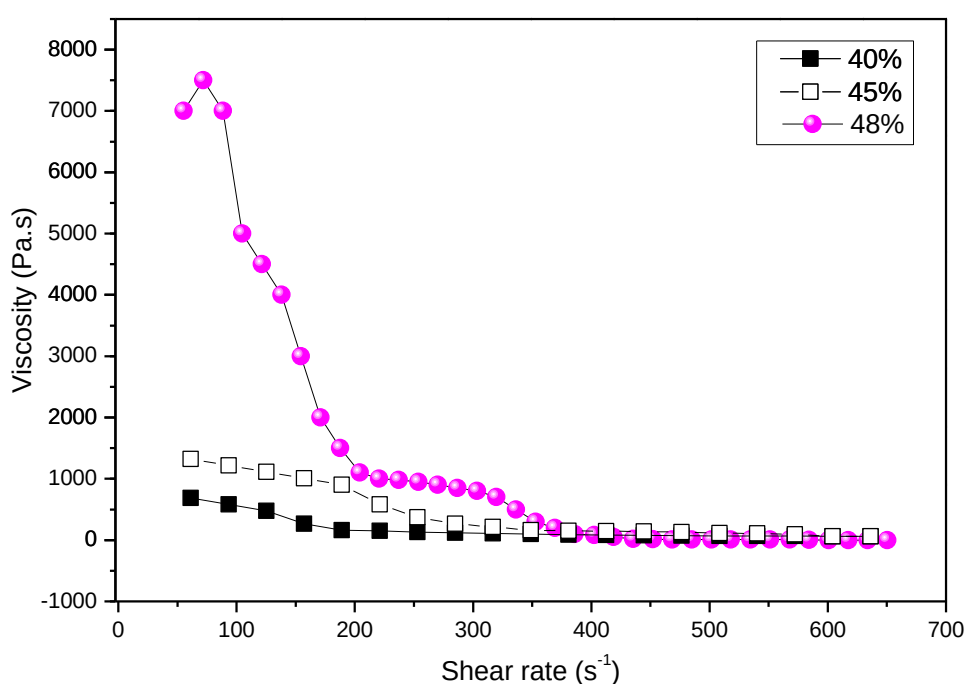
Το πρώτο βήμα που ακολουθήθηκε είναι η παρασκευή υδατικών αιωρημάτων με 50% vol., τα οποία περιείχαν μόνο τον παράγοντα διασποράς (καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης- carboxymethyl cellulose- CMC) και απιονισμένο νερό, προκειμένου να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα διαφορετικών συγκεντρώσεων διασποράς. Ο στόχος αυτών των προκαταρκτικών δοκιμών διασποράς ήταν να βρεθεί το καταλληλότερο περιεχόμενο διασποράς το οποίο θα επέτρεπε την ελαχιστοποίηση του ιξώδους του εναιωρήματος. Οι συνθέσεις οι οποίες παρασκευάστηκαν ήταν 0,4 wt%, 0,6 wt%, 0,8 wt% και 1 wt%. Παρατηρήθηκε ότι οι περισσότερες συνθέσεις προκαλούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα και ως εκ τούτου ως η καταλληλότερη ποσότητα διασκορπιστικού παράγοντα επιλέχθηκε η σύνθεση 0,4% κ.β.

Με τη βελτιστοποιημένη ποσότητα διασκορπιστικού παράγοντα, δοκιμάστηκαν διάφορα κλάσματα στερεού όγκου, προκειμένου να διαπιστωθούν τα μέγιστα ενεργά φορτία τα οποία είναι δυνατόν να επιτευχθούν. Τα αποτελέσματα από την εικόνα 10.5 καθιστούν σαφές ότι για δεδομένη ταχύτητα διάτμησης, το προφανές ιξώδες συνεχώς αυξάνει συναρτήσει του αυξανόμενου κλάσματος όγκου στερεών. Εναιωρήματα στερεάς φόρτωσης πάνω από 48% αποδείχθηκαν λιγότερο αξιόπιστα, παρουσιάζοντας μη επαναλήψιμες ρεολογικές συμπεριφορές, όπως το 50 %.

Οι φαινόμενες καμπύλες ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των εναιωρημάτων με τα διαφορετικά στερεά φορτία (30, 35 και 40 vol.%) παρουσιάζονται στην εικόνα 10.6. Για όλα τα συστήματα, το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Αυτή η συμπεριφορά αραιώσης διάτμησης είναι επιτακτική ανάγκη για εξώθηση μέσω λεπτών ακροφυσίων. Οι υψηλές τιμές φαινόμενου ιξώδους μετρούμενες εντός του χαμηλού ρυθμού διάτμησης εύρους μπορεί να αποδοθεί στον δομικό ρόλο του διαλυμένου και εμπλεκόμενου CMC (καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη) αυξάνοντας σημαντικά το εγγενές ιξώδες ή τον

παράγοντα διασποράς. Τέτοιες εσωτερικές δομές τείνουν να καταρρέουν σταδιακά καθώς ο ρυθμός διάτμησης αυξάνει.

Ωστόσο, μια αυξανόμενη τάση ιξώδους μπορεί να παρατηρηθεί στο χαμηλότερο εύρος τιμών διάτμησης ($0,1-0,2 \text{ s}^{-1}$) έως τις μέγιστες τιμές, ιδιαίτερα εμφανείς για τα πιο πυκνά εναιωρήματα. Αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό συστημάτων με πίεση και είναι επί της ουσίας μια εκδήλωση του μέτρου ελαστικότητας του συστατικού και συνήθως περιγράφεται ως μηδενική διάτμηση ιξώδους (ZSV). Η συμπεριφορά διατμητικής αραίωσης και το έντονο μέτρο ελαστικότητας του μελανιού με όγκο 48 vol.% το καθιστά το πιο κατάλληλο για εκτύπωση. Για το λόγο αυτό, το εναιώρημα 48% κατόγκο (vol) αντιστοιχεί στο μέγιστο εφικτό στερεό φορτίο φόρτωσης χρησιμοποιώντας την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC). Ένα τέτοιο σχετικά υψηλό στερεό φορτίο μπορεί να οφείλεται σε πολύ καλή ξηρή άλεση, κατά τη διάρκεια της οποίας καταστράφηκαν τα συσσωματώματα και επιτεύχθηκε η κατάλληλη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η οποία παρέχει στα εναιωρήματα την κατάλληλη διατμητική συμπεριφορά αραίωσης.



Εικόνα 10.5: Ιξωδοελαστικές ιδιότητες της «πάστας»: Καμπύλες ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των εναιωρημάτων με τα διαφορετικά στερεά φορτία (30, 35 και 40 vol.%)

10.3.5. Μέγεθος πόρων

Με βάση παλαιότερες εργασίες [487], [488], [491], φαίνεται μια συνολική φθίνουσα τάση της αντοχής σε θλίψη, καθώς το μέγεθος των πόρων αυξάνει. Η τάση αυτή είναι αναμενόμενη, εάν ληφθούν υπόψη αποτελέσματα μελετών οι οποίες υποστηρίζουν ότι οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονται καθώς το κλάσμα των στερεών υλικών μειώνεται [492]–[496]. Κατά συνέπεια, για τη ρομποχύτευση της εν λόγω εργασίας επιλέχθηκαν πλαίσια με μικρότερες διαστάσεις πόρων, 300× 300 μm και 200× 200 μm αντίστοιχα. Ωστόσο, για να επιτευχθεί αυτό το μέγεθος και με δεδομένο ότι θα ακολουθήσει η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, στον σχεδιασμό των δεδομένων στο υπολογιστικό πρόγραμμα (CAD) η αρχική διάμετρος ήταν 410 μm, η εσωτερική δηλαδή διάμετρος του ακροφυσίου.

10.3.6: Ρομποχύτευση

Όπως αναφέρθηκε εκτενώς σε αυτό το κεφάλαιο, αναγκαία συνθήκη για τη ρομποχύτευση αποτέλεσε η μεγιστοποίηση της σταθεράς φόρτωσης και η παράλληλη ελαχιστοποίηση του ιξώδους. Οι πειραματικές απαιτήσεις ικανοποιήθηκαν, με το σχήμα των σωματιδίων να είναι το επιθυμητό, όπως επίσης και το μέσο μέγεθός τους (3.6 μm). Παράλληλα, η πυκνότητα της σκόνης η οποία προέκυψε από την υγρή άλεση, αφού δοκιμάστηκε με μια σειρά πειραμάτων και περιελάμβανε διαφορετικές αναλογίες σφαιρών- σκόνης, έφτασε στη μέγιστη τιμή της, δηλαδή 2,479 g/cm³. Στη συνέχεια δοκιμάστηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες με τις καμπύλες ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης των εναιωρημάτων με διαφορετικά στερεά φορτία (30, 35 και 40 vol.%), από τα οποία επιλέχθηκε το μέγιστο εφικτό στερεό φορτίο φόρτωσης, δηλαδή το 48% κατ' όγκο.

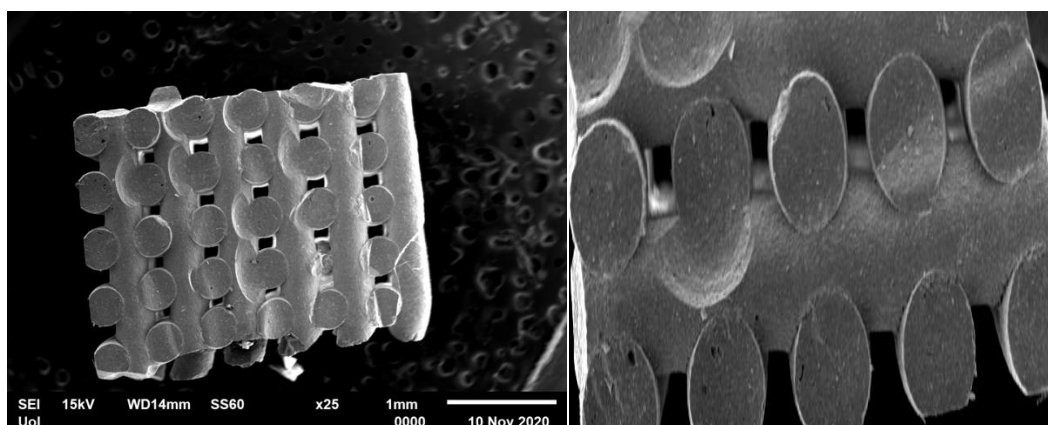
Με την ικανοποίηση όλων αυτών των απαιτήσεων παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ρομποχύτευσης τα δοκίμια που παρουσιάζονται στην εικόνα 10.6 με διαφορετικές διαστάσεις πόρων (200 μm και 300 μm).



Εικόνα 10.6: Παραγόμενα υλικά με τη μέθοδο Robocasting. Αριστερά: Δοκίμια με μέγεθος πόρων 200 μm . Δεξιά: Δοκίμια με μέγεθος πόρων 300 μm .

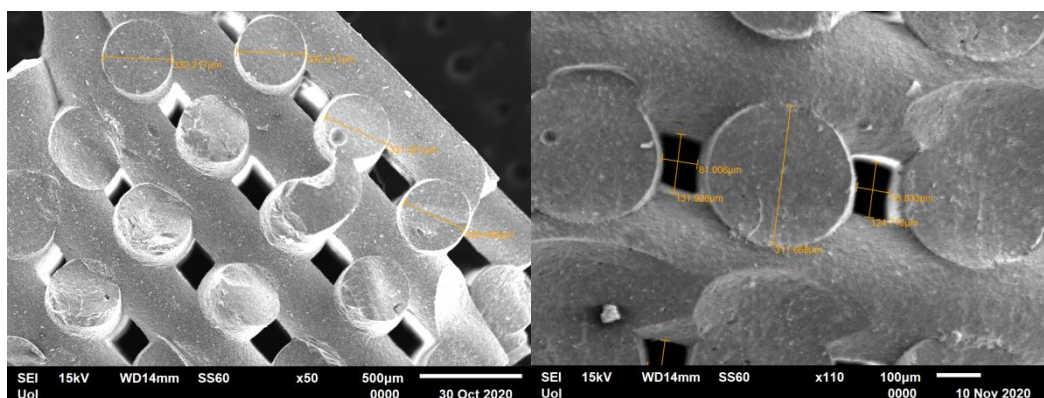
10.3.7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Οι διαφοροποιήσεις των διατάσεων των παραγόμενων υλικών μετά την ξήρανση και την πυροσυσσωμάτωση είναι δυνατόν να εκτιμηθούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στην εικόνα 10.7 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του υλικού που παρασκευάστηκε με μέγεθος πόρων 300 μm . Οι εικόνες των πλευρικών όψεων των παραγόμενων υλικών επιδεικνύουν μια καλή πρόσφυση μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων (Εικόνα 10.7- αριστερά). Ακόμη, οι ράβδοι εμφανίζουν σχετικά ευθύ σχήμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 10.7 δεξιά, ωστόσο παρατηρείται ότι ο τρόπος με τον οποίο τα αρχικά παραγόμενα υλικά διαχωρίστηκαν σε μονάδες (κόπηκαν σε εννέα κομμάτια), προκαλεί ρωγμές και καταπόνηση των υλικών.



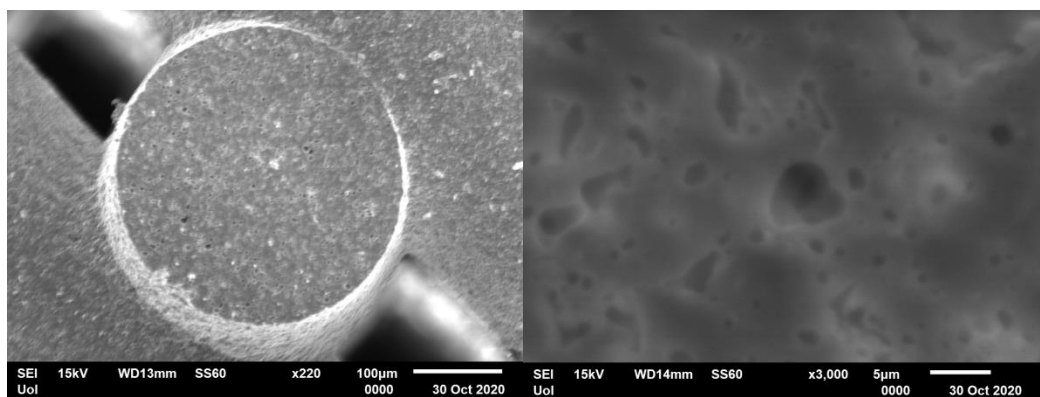
Εικόνα 10.7: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του υλικού που παρασκευάστηκε με robocasting με μέγεθος πόρων 300 μm .

Με δεδομένη την εσωτερική διάμετρο του ακροφυσίου 410 μm , το μέσο μέγεθος πόρων υπολογίστηκε ως ~ 329.6 , επομένως υπήρξε μια συρρίκνωση πόρων κατά 19,7% (εικόνα 10.8). Ταυτόχρονα, παρατηρείται πως το μέγεθος ανάμεσα στις ράβδους παρουσιάζει αποκλίσεις, αφού σε κάποιες περιπτώσεις η κάθετη απόσταση είναι 81,006 μm , ενώ σε κάποιες άλλες 73,833 μm και η οριζόντια απόσταση 131,928 μm και 124,715 μm . Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις οι διατομές των ράβδων φαίνεται να έχουν υποστεί μικρές αποκλίσεις από το κανονικό κυκλικό σχήμα, καθιστώντας τις σχεδόν ελλειπτικές με τον κύριο άξονα να βρίσκεται στην οριζόντια κατεύθυνση. Αυτή η αστοχία πιθανότατα οφείλεται κυρίως στην επιβαλλόμενη επικάλυψη των επιπέδων στο μοντέλο CAD, αναγκάζοντας τα κάτω στρώματα να έχουν υποστεί μια ελαφρά παραμόρφωση. Επίσης, είναι πιθανό αυτή η παραμόρφωση να οφείλεται στην αυξημένη μάζα επί του συνόλου που εναποτίθεται στα κάτω στρώματα.



Εικόνα 10.8: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του υλικού που παρασκευάστηκε με robocasting με μέγεθος πόρων 300 μm . Μέγεθος διατομής ράβδων (αριστερά) και απόσταση μεταξύ των ράβδων (δεξιά)

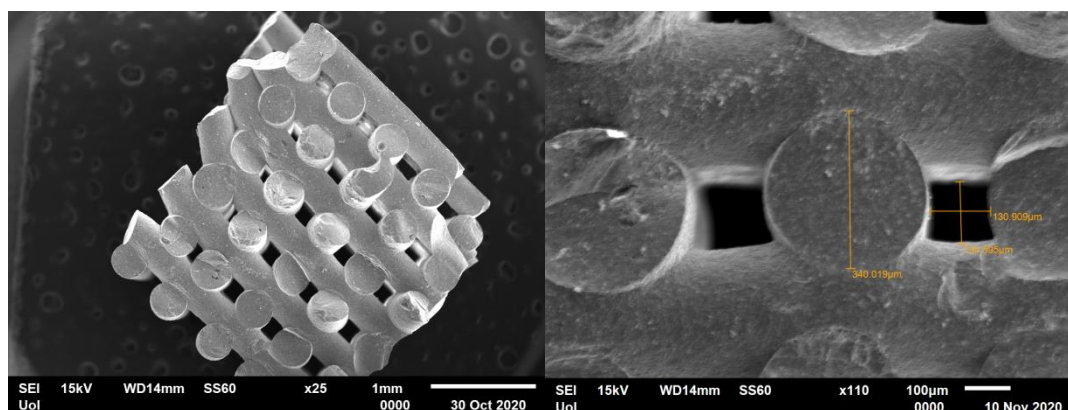
Σε κάθε περίπτωση, στις περισσότερες φορές οι διατομές των ράβδων φαίνεται να έχουν κυλινδρικό σχήμα (Εικόνα 10.9 αριστερά), ενώ ενδιαφέρον προκαλεί επίσης και το γεγονός ότι στην κάθετη διατομή κάθε κυλίνδρου υπάρχουν αρκετοί πόροι μεγέθους $\sim 0,5\text{-}5\ \mu\text{m}$ (Εικόνα 10.9 δεξιά). Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, το μελάνι εναπόθεσης περιέχει 40 vol.% στερεών, στα οποία συμπεριλαμβάνονται μίγματα νερού και οργανικών ενώσεων. Είναι επομένως φυσιολογικό η υψηλή θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας να προκάλεσε τα επιφανειακά αυτά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 10.9: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του υλικού που παρασκευάστηκε με robocasting με μέγεθος πόρων 300 μm . Κάθετη διατομή των κυλινδρικών ράβδων (αριστερά) και οι πόροι στην επιφάνεια της διατομής (δεξιά).

Στην εικόνα 10.10 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το υλικό που παρασκευάστηκε με μέγεθος πόρων 200 μm . Οι εικόνες των πλευρικών όψεων του παραγόμενου υλικού δείχνουν ότι η εναπόθεση των

στρωμάτων δεν ήταν ιδιαίτερα επιτυχής στην περίπτωση αυτή. Αρχικά παρατηρείται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η διατομή των ράβδων έχει υποστεί αρκετά μεγάλες αποκλίσεις από το κυκλικό σχήμα και μάλιστα σε μερικές περιπτώσεις έχει παραμορφωθεί πλήρως. Ακόμη, οι ράβδοι, πέρα από ορισμένες περιπτώσεις δεν εμφανίζουν ευθύγραμμο σχήμα και παράλληλα και σε αυτή την περίπτωση η κοπή των υλικών από το παρασκευασμένο σύνολο φαίνεται να το έχει καταπονήσει αρκετά.



Εικόνα 10.9: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του υλικού που παρασκευάστηκε με robocasting με μέγεθος πόρων 200 μm . Στην εικόνα δεξιά παρατηρείται η διατομή των ράβδων και η απόσταση ανάμεσα στις ράβδους.

Η μη ικανοποιητική εικόνα του υλικού στην περίπτωση αυτή αποδεικνύεται επίσης και από το μέσο μέγεθος των πόρων, το οποίο βρέθηκε ότι είναι $\sim 311 \mu\text{m}$. Επίσης, η απόσταση ανάμεσα στις ράβδους είναι $130.909 \mu\text{m}$ οριζόντια και $134.596 \mu\text{m}$ κάθετα. Η αστοχία του εν λόγω υλικού είναι δυνατόν να προκλήθηκε από τη θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης, η οποία ήταν επίσης 800°C , ενώ σε άλλες εργασίες θεωρείται ότι θα πρέπει να είναι πάνω από 1000°C [497]. Ακόμη, είναι πιθανό να οφείλεται σε σφάλμα στο σχεδιασμό του υπολογιστικού προγράμματος CAD.

10.3.7. Χημική Ανθεκτικότητα των παραγόμενων υλικών

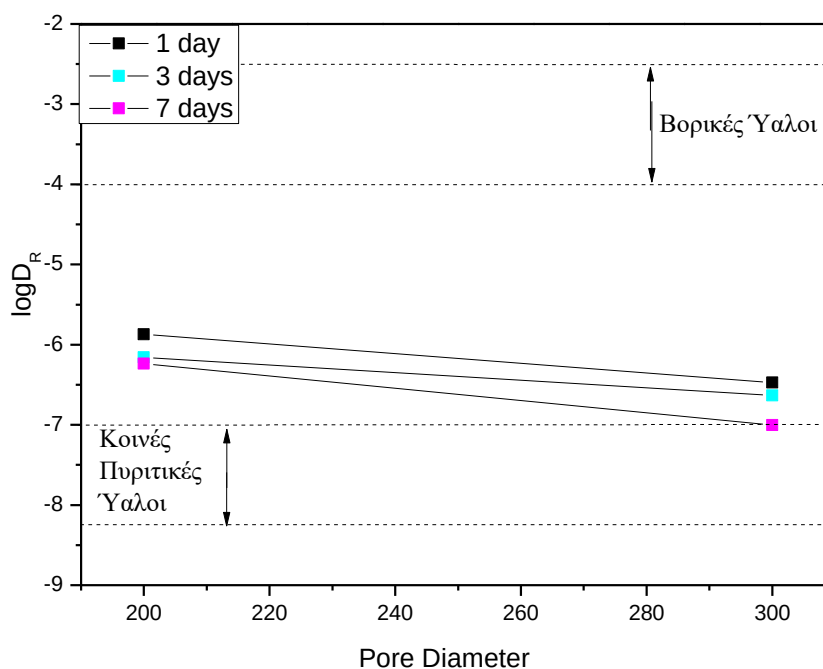
Σε όλες σχεδόν τις δημοσιευμένες εργασίες κεραμικών και υάλων που έχουν ασχοληθεί με την τεχνική Robocasting, τα παραγόμενα υλικά χρησιμοποιούνται για να τοποθετηθούν σε προσομοιωμένο βιολογικό υγρό (SBF), για τις ανάγκες in-vitro πειραμάτων βιοενεργότητας, για την εφαρμογή τους ως βιοϋλικά [456], [463], [477], [479], [482], [484], [487], [488], [490], [491], [493], [496]–[499]. Οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου παρασκευάζονται για πρώτη φορά με την τεχνική Robocasting και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία δεν επιδεικνύουν βιοενεργότητα, τη δυνατότητα δηλαδή να δημιουργήσουν φυσικοχημική σύνδεση με τους ιστούς μέσω της ανάπτυξης ενός στρώματος βιολογικού απατίτη (HCAp) στη διεπιφάνεια επαφής μεταξύ του ιστού και του εμφυτεύματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η έρευνα προσανατολίστηκε στον έλεγχο της χημικής ανθεκτικότητας των παραχθέντων υλικών. Εάν τα εν λόγω υλικά είναι χημικά ανθεκτικά, τότε θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πληθώρα εφαρμογών.

Στον πίνακα 10.3 δίδονται αναλυτικά τα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας των παραγόμενων υλικών. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάλυσης (D_R) και του $\log_{DR}$.

Πίνακας 10.: Πειραματικά δεδομένα και τιμές χημικής ανθεκτικότητας των υλικών που παράχθηκαν με την τεχνική Robocasting

Pore Diameter 200 μm							
ΗΜΕΡΕΣ	W_{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W_{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm²)	DW (g)	S*t (cm²*min)	D_R	logD_R
1	0,022	0,021	0,1714	0,0001	144	6,94444E-07	-5,86957
3		0,021	0,1714	0,0001	432	2,31481E-07	-6,15836
7		0,021	0,1714	0,0001	1008	9,92063E-08	-6,23754
Pore Diameter 300 μm							
ΗΜΕΡΕΣ	W_{ΑΡΧΙΚΟ} (g)	W_{ΤΕΛΙΚΟ} (g)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (cm²)	DW (g)	S*t (cm²*min)	D_R	logD_R
1	0,0237	0,0236	0,1000	0,0001	144,0000	6,94444E-07	-6,47163
3		0,0236	0,1000	0,0001	432,0000	2,31481E-07	-6,63548
7		0,0236	0,1000	0,0001	1008,000	9,92063E-08	-7,00346

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες, προκύπτουν τα διαγράμματα χημικής ανθεκτικότητας συναρτήσει του μεγέθους των πόρων για τα δύο υλικά (εικόνα 10.10).



Εικόνα 10.10: Διάγραμμα λογαρίθμου ταχύτητας διαλυτοποίησης $\log D_R$ των υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική Robocasting σε συνάρτηση με το μέγεθος των πόρων τους. Δείχνονται επίσης συγκριτικά δεδομένα του $\log D_R$ για βορικές και πυριτικές υάλους κασσιτέρου από την βιβλιογραφία

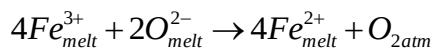
Όπως παρατηρείται από την εικόνα 10.10 ο ρυθμός διάλυσης των υλικών που παρασκευάστηκαν με την τεχνική Robocasting παρουσιάζει μείωση για χρονικό διάστημα μίας, τριών και επτά ημερών, και συνεπώς η χημική ανθεκτικότητα του συστήματος αυξάνεται.

Παρατηρείται επίσης ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν αρκετά καλή χημική ανθεκτικότητα, η οποία με βάση την εικόνα 10.10 κυμαίνεται σε λίγο χαμηλότερες τιμές σε σχέση με εκείνη των πυριτικών υάλων, ενώ παράλληλα είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την χημική ανθεκτικότητα των απλών βορικών υάλων. Σε σχέση με την ύαλο που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για το Robocasting ($0.40 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 60 \text{ P}_2\text{O}_5$), οι τιμές του ρυθμού διάλυσής τους είναι μεγαλύτερες, επομένως η χημική ανθεκτικότητα των υλικών αυτών είναι ελαφρώς μειωμένη. Ωστόσο, οι τιμές της χημικής ανθεκτικότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν με Robocasting είναι αρκετά ικανοποιητικές και αφήνουν το ενδεχόμενο χρήσης των συγκεκριμένων υλικών σε πολλά είδη εφαρμογών. Ακόμη, παρατηρείται ότι οι τιμές του ρυθμού διάλυσης του δείγματος με μέγεθος πόρων 200

μm είναι πιο αυξημένες σε σχέση με εκείνες των 300 μm. Όμως, με δεδομένη τη μη επιτυχή σύνθεση του δείγματος με μέγεθος πόρων 200 μm, το αποτέλεσμα δεν είναι ενδεικτικό, ότι δηλαδή αυξάνοντας το μέγεθος των πόρων αυξάνεται και η χημική ανθεκτικότητα.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή αρχικά πραγματοποιήθηκε η παρασκευή και μελέτη φωσφορικών υάλων σιδήρου $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{P}_2\text{O}_5$, με $0.18 < x < 0.50$. Όλες οι ύαλοι παρασκευάστηκαν με ταχεία ψύξη από τήγματα υψηλών θερμοκρασιών εντός των ανωτέρω συστάσεων. Η άμορφη φύση των δειγμάτων που προέκυψαν ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτινών-Χ όπου και δεν παρατηρήθηκαν τυχόν κρυσταλλικές φάσεις. Για τον ακριβή υπολογισμό της χημικής σύστασης των υάλων πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF). Η ανάλυση έδειξε ότι στα περισσότερα δείγματα, η ονομαστική και πραγματική σύσταση των τελικών υάλων ήταν παρόμοια ($\pm 1-3\%$). Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ^{57}Fe Mössbauer σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι οποίες έδειξαν ότι ο σίδηρος εμφανίζεται στις υάλους που παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης (Fe^{2+} και Fe^{3+}) παρότι όλες οι ύαλοι παρασκευάστηκαν αποκλειστικά με χρήση Fe_2O_3 -οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}). Το γεγονός αυτό εξηγείται μέσω της πιθανής αναγωγής του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, κατά την έψηση όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Μια άλλη πιθανή εξήγηση έχει ως βάση την χρήση όξινου φωσφορικού αμμωνίου ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ως πηγή φωσφόρου, το οποίο μπορεί αν δημιουργήσει αναγωγικές συνθήκες, στο ενδιαμέσο στάδιο ξήρανσης που λαμβάνει χώρα κατά την παρασκευή των υάλων. Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των υάλων σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο πραγματοποιήθηκε μέσω της ανάλυσης των φασμάτων ^{57}Fe Mössbauer σε δυο συνιστώσες με χαρακτηριστικές τιμές ισομερούς μετατόπισης (δ ή I.S.) 1,17 και 0,32mm/s και τετραπολικής αλληλεπίδρασης (Q.S ή Δ) 2,22 και 0,84 mm/s, χαρακτηριστικών του δισθενή και τρισθενή σιδήρου αντίστοιχα. Κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων στοιχειακής ανάλυσης και της φασματοσκοπίας ^{57}Fe Mössbauer υπολογίστηκε ο λόγος οξυγόνου προς φώσφορο ($[\text{O}]/[\text{P}]$) όλων των παρασκευασθέντων υάλων, ο οποίος έκανε δυνατή τη δομική σύγκριση των φωσφορικών υάλων σιδήρου.

Η ανάλυση των φασμάτων Raman και μέσου υπέρυθρου έδειξε ότι η αύξηση του περιεχομένου Fe_2O_3 ($[\text{O}]/[\text{P}] > 3,0$) επιφέρει τροποποίηση του φωσφορικού δικτυώματος των υάλων και την εμφάνιση νέων ταινιών που αποδίδονται σε δομικές μονάδες γνωστές ως Q^2 , Q^1 και Q^0 . Η τροποποίηση του υαλώδους δικτυώματος προς μικρότερες και υψηλότερου φορτίου φωσφορικές μονάδες φαίνεται να ακολουθεί ανάλογα την αύξηση περιεχομένου Fe_2O_3 για λόγο έως και $[\text{O}]/[\text{P}] \sim 3,5$, όμως για μεγαλύτερες τιμές παρατηρείται μια στασιμότητα και ένας σχετικά κορεσμός της τροποποίησης. Το γεγονός αυτό φαίνεται να συνδέεται με το σχηματισμό ενός εσωτερικού δικτυώματος πολυέδρων Fe-O, ο οποίος απαιτεί σημαντικό αριθμό ομοιοπολικών δεσμών Fe-O-P που επηρεάζουν το βαθμό τροποποίησης του υαλώδους δικτύου.

Οι αλληλεπιδράσεις των κατιόντων σιδήρου και των οξυγόνων του φωσφορικού δικτυώματος μελετήθηκαν μέσω των απορροφήσεων των υάλων στην περιοχή του άπω υπέρυθρου. Οι δονήσεις των δισθενών κατιόντων (Fe^{2+}) ταυτοποιήθηκαν με την κύρια ταινία απορρόφησης στους 240 cm^{-1} και οι δονήσεις των τρισθενών κατιόντων (Fe^{3+}) $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$. Για λόγο $[\text{O}]/[\text{P}] > 3,2$ η ανάλυση των φασμάτων άπω υπέρυθρου σε συνιστώσες ταινίες, έδειξε την ύπαρξη μιας ακόμη ταινίας στους $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$. Η νέα αυτή ταινία αποδόθηκε σε δονήσεις του τρισθενούς σιδήρου σε θέση υψηλού ανιοντικού και σύνταξης τετραεδρικής ή έντονα στρεβλωμένης οκταεδρικής. Από τα φάσματα άπω υπέρυθρου, ποσοτικοποιήθηκε η ισχύς του δεσμού Fe-O σε όρους της σταθεράς δύναμης επαναφοράς $F_{\text{Fe-O}}$ και υπολογίστηκε η ενεργή σταθερά δύναμης $F_{\text{Fe-O}}$. Η εξάρτηση της ενεργής σταθεράς δύναμης ($F_{\text{Fe-O}}$) από το βαθμό τροποποίησης $[\text{O}/\text{P}]$ των υάλων σιδήρου έδειξε μια σχεδόν γραμμική συμπεριφορά (εκτός της υάλου $0.18\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.82 \text{P}_2\text{O}_5$).

Τα αποτελέσματα από τη μελέτη των υάλων με δονητική φασματοσκοπία, συσχετίστηκαν με τα δεδομένα από μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων όπως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, πυκνότητα, μοριακός όγκος και χημική ανθεκτικότητα. Συμπερασματικά, η τάση για συνεχή τροποποίηση του φωσφορικού δικτυώματος των υάλων με αύξηση του περιεχομένου Fe_2O_3 , φαίνεται να συμβαδίζει με την παρατηρούμενη αύξηση της πυκνότητας, μοριακού όγκου και χημικής ανθεκτικότητας. Παραφωνία η θερμική συμπεριφορά των υάλων, που φαίνεται να

οφείλεται στην μεγάλη επίδραση του λόγου $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ που περιέχουν οι ύαλοι, στις τιμές Tg και Tc.

Οι μετρήσεις χημικής ανθεκτικότητας, έδειξαν συστηματική αύξηση της χημικής αντοχής των υάλων με αύξηση του λόγου [O/P] γεγονός που αποδίδεται στην δημιουργία μιας πυκνότερης δομής, όπως φάνηκε από τις μετρήσεις της πυκνότητας και του μοριακού όγκου του συστήματος. Το αποτέλεσμα υποδηλώνει την συστηματική δημιουργία όλο και μεγαλύτερου αριθμού δεσμών P-O-Fe, και στις φωσφορικές υάλους σιδήρου υψηλού βαθμού τροποποίησης [O/P>3,8] την δημιουργία δεσμών Fe-O-Fe αντίστοιχα.

Οι δομικές διαφοροποιήσεις των δονητικών φασμάτων μελετήθηκαν με *ab initio* κβαντομηχανικούς θεωρητικούς υπολογισμούς, χρησιμοποιώντας διάφορα cluster και σε επίπεδο θεωρίας μεθόδους Hartree-Fock -για το σύνολο συναρτήσεων βάσης 3-21G* -και B3LYP/6-311+G(d,p). Υπολογίστηκαν τα θεωρητικά φάσματα Raman των cluster μετα- και πυρο- φωσφορικής στοιχειομετρίας με αντισταθμιστικά κατιόντα σιδήρου και συγκρίθηκαν με πειραματικά φάσματα. Η συγκριτική προσομοίωση των cluster μετα-φωσφορικής στοιχειομετρίας όπως $0.56\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.44\text{P}_2\text{O}_5$ και $0.50\text{FeO} \cdot 0.06\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.44\text{P}_2\text{O}_5$ με λόγο O/P= 3.14 έδειξε ότι το κατιόν του σιδήρου, φαίνεται να λαμβάνει θέση στην άκρη των τετραέδρων PO_3^{2-} , ως αντισταθμιστής φορτίου, πιστοποιώντας ότι η εισαγωγή του σε μια τέτοια δομή δημιουργεί συνθήκες ισχυρών αλληλεπιδράσεων. Μελετήθηκαν ακόμη δομές θεωρητικών μοντέλων τα οποία προσομοίαζαν πυρο-φωσφορική στοιχειομετρία, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε συνδυαστική μελέτη των αποτελεσμάτων θερμικής ανάλυσης, θεωρητικών υπολογισμών, πειραματικών φασμάτων Raman της υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{P}_2\text{O}_5$ και σύγκριση των θεωρητικών με πειραματικά φάσματα γνωστών κρυσταλλικών φωσφορικών ενώσεων του σιδήρου. Η μελέτη πιστοποίησε την κυριαρχία μιας πυρο-φωσφορικής δομής στην ύαλο που ανάμεσά τους παρεμβάλλονται διμερείς οκταεδρικές ή τετραεδρικές μονάδες FeO_6 , FeO_4 .

Πραγματοποιήθηκε επίσης η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων της φωσφορικής υάλου $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$ σε σχέση με την ταχύτητα ψύξης του τήγματος κατά την παρασκευή της. Μέσω περίθλασης ακτίνων-X, πιστοποιήθηκε η υαλώδης φύση των δειγμάτων, ενώ μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer και

φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X, προσδιορίστηκε ο λόγος [O/P] ο οποίος βρέθηκε ίδιος για τις τέσσερις υάλους των διαφορετικών ταχυτήτων ψύξης: Roller (R), Splat (S), Water (W) και Air (A). Τα φάσματα Raman έδειξαν σαφείς διαφοροποιήσεις σε μια γενική δομική εικόνα που είναι ένας συνδυασμός μετα- και πυροφωσφορικής δομής (Q^2 και Q^1 αντίστοιχα). Συγκεκριμένα στην ύαλο που ψύχθηκε στον αέρα η πυροφωσφορική σύσταση κυριαρχεί και στον αντίποδα σε εκείνη η οποία ψύχθηκε υπερταχέως (Roller quenching) κυριαρχεί η μεταφωσφορική σύσταση. Στα φάσματα υπερύθρου που ακολούθησαν δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Οι μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), έδειξαν διαφοροποιήσεις στην T_g , στις θερμοκρασίες και στον αριθμό των κρυσταλλικών φάσεων που δημιουργούνται, ενώ οι μετρήσεις πυκνότητας έδειξαν ότι όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα. Τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας έδειξαν ότι η εξάρτηση του D_R από το ρυθμό ψύξης είναι σχεδόν γραμμική, με καλύτερη χημική ανθεκτικότητα να παρουσιάζει η ύαλος η οποία παρασκευάστηκε στον αέρα, στη συνέχεια εκείνη στο νερό, με splat και τέλος με roller, καθιστώντας σαφές ότι η συνεχής τροποποίηση του φωσφορικού δικτυώματος προς μικρότερες αλυσίδες και μονάδες όπως οι πυρο-φωσφορικές και ορθο-φωσφορικές στο γυαλί του αέρα είναι υπεύθυνες για την αύξηση της χημικής σταθερότητας, όπως και η αυξανόμενη συμμετοχή δισθενών και τρισθενών κατιόντων ως ιοντικών γεφυρών δομής. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί Μοριακής δυναμικής έδειξαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις τέσσερις υάλους στις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF) των ζευγών P-O και P-P, όπως και στους αριθμούς σύνταξης P-P (CN_{P-P}), $CN_{P-Fe^{2+}}$ και $CN_{P-Fe^{3+}}$, CN_{Fe-Fe} . Οι μεταβολές στις συναρτήσεις RDF ερμηνεύτηκαν με βάση το διαφορετικό βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος ανάμεσα στις υάλους. Όσον αφορά τους αριθμούς σύνταξης ο αριθμός σύνταξης CN_{P-P} μειώνεται συστηματικά καθώς η ύαλος 0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5 ψύχεται με μικρότερη ταχύτητα $CN_{P-P}(R)=1,64$, $CN_{P-P}(S)=1,56$, $CN_{P-P}(W)=1,44$, $CN_{P-P}(A)=1,33$. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ρυθμού ψύξης ο CN_{Fe-Fe} αυξάνει σε μεγάλο βαθμό (από 3,42 για την ύαλο A έως 5,0 για την ύαλο R), γεγονός που υποδηλώνει και για τα δύο κατιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} του υαλώδους δικτυώματος, σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών Fe-O-Fe.

Πραγματοποιήθηκε ακόμη μελέτη της ύαλου 0.40 Fe_2O_3 -0.60 P_2O_5 με διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παρασκευής (0.40 Fe_2O_3 0.60 P_2O_5

- 1 hour, 1150°C και 0.40 Fe₂O₃ 0.60 P₂O₅ - 2 hours, 1450°C). Μέσω περίθλασης ακτινών-X, πιστοποιήθηκε η υαλώδης φύση των δειγμάτων, ενώ μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer και φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X, προσδιορίστηκε ο λόγος [O/P]. Οι δύο υάλτοι που παρασκευάστηκαν εμφάνισαν διαφορετικούς λόγους Fe²⁺/Fe³⁺ και O/P (3,36 και 3,41). Μετρήθηκαν και αναλύθηκαν τα δονητικά φάσματα, όπως και οι φυσικές ιδιότητες των υάλων. Παρατηρήθηκαν παρόμοια φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά με αυτά των υάλων xFe₂O₃·(1-x)P₂O₅, με 0.18 < x < 0.50, αντίστοιχης στοιχειομετρίας. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε η μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων και οι μετρήσεις χημικής ανθεκτικότητας. Με θεωρητικούς υπολογισμούς μοριακής δυναμικής μελετήθηκαν οι υποθετικές δομές των δύο υάλων, που κατασκευάστηκαν με βάση τις ίδιες τιμές Fe²⁺/Fe³⁺ και O/P και πυκνότητες των δειγμάτων. Υπολογίστηκαν οι αριθμοί σύνταξης O-P (CN_{O-P}), P-P (CN_{P-P}), P-Fe²⁺ (CN_{P-Fe²⁺}) και P-Fe³⁺ (CN_{P-Fe³⁺}), Fe²⁺-O και Fe³⁺-O (CN_{Fe²⁺-O}, CN_{Fe³⁺-O}). Παρατηρήθηκαν διαφορές στους αριθμούς σύνταξης που είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά φασματοσκοπικά αποτελέσματα και τις μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων.

Πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη των φωσφορικών υάλων σιδήρου σχετική με την υαλοποίηση αποβλήτων. Εξετάστηκε αρχικά ο υδροξυαπατίτης που παρασκευάστηκε και χαρακτηρίστηκε, ως μέσο προσρόφησης σε σχέση με την ικανότητά του να δεσμεύσει ιόντα τρισθενούς χρωμίου (Cr³⁺) από υδατικό διάλυμα. Ο υδροξυαπατίτης μετά την προσρόφηση του τρισθενούς χρωμίου χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή υάλου από 90% κ.β. υάλο 0.40Fe₂O₃- 0.60 P₂O₅ και 10% κ.β, [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]. Έγιναν δοκιμές έκπλυσης και χημικής ανθεκτικότητας οι οποίες έδειξαν ότι η υάλος έχει χημική ανθεκτικότητα καλύτερη από εκείνη των πυριτικών υάλων και εμφανίζεται βελτιωμένη σε σχέση με της σύσταση 0.40Fe₂O₃- 0.60 P₂O₅. Συντέθηκαν νανοσωματίδια μαγνητίτη, μαγκεμίτη και σιδήρου μηδενικού σθένους και χαρακτηρίστηκαν. Στη συνέχεια, εξετάστηκαν τα μαγνητικά νανοσωματίδια και ο υδροξυαπατίτης ως προς την ικανότητα τους να προσροφήσουν εξασθενές χρώμιο (Cr⁶⁺). Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχική συγκέντρωση και των τεσσάρων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 180 mg/L, υπό όξινες συνθήκες (pH=3). Εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου, του pH, της προσροφητικής δόσης, της μάζας του προσροφητή, της θερμοκρασίας. Η ικανότητα προσρόφησης του

εξασθενούς χρωμίου για τα υλικά, προσδιορίστηκε χρωματομετρικά με χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis με τη μέθοδο της διφαινυλοκαρβαζίδης. Σύμφωνα με αυτή, ο υδροξυαπατίτης έδειξε εξαιρετικά μικρή μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cr^{6+} για 24 ώρες αντίδρασης (~15mg/g) και ακολούθησαν με αύξουσα σειρά τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (~25 mg/g), μαγκεμίτη (~45 mg/g) , σιδήρου μηδενικού σθένους (~65mg/g) .

Τα προσροφητικά υλικά που επιλέχθηκαν επομένως για το στάδιο της υαλοποίησης, ήταν τα νανοσωματίδια μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI). Για την υαλοποίηση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε η ύαλος $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.60 \text{P}_2\text{O}_5$. Τα υαλοποιημένα συστήματα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν με φασματοσκοπικές και αναλυτικές τεχνικές, όπως δονητική φασματοσκοπία, περίθλαση ακτίνων-X, SEM-EDS, μετρήσεις χημικής ανθεκτικότητας, δοκιμές έκπλυσης με απεσταγμένο νερό και οξικό οξύ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, η χημική ανθεκτικότητα όλων των δειγμάτων ήταν εξαιρετική με τιμές $\log D_R$ για 7 ημέρες αντίδρασης από -8,4 έως και -8,8 , σε σχέση με το δείγμα αναφοράς (-8,0) και συνεχώς αυξανόμενη με επιπλέον προσθήκη των νανοσωματιδίων. Οι δοκιμές έκπλυσης με οξικό οξύ για 7 ημέρες έδειξαν επίσης ότι οι ύαλοι με ποσοστό νανοσωματιδίων > 20%κ.β δεν απελευθέρωσαν εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) στο διάλυμα, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι τα συγκεκριμένα συστήματα αποτελούν ένα κατάλληλο μέσο για ακινητοποίηση ρύπων όπως το εξασθενές χρώμιο.

Τέλος, η διδακτορική αυτή διατριβή εστίασε σε μια σύγχρονη πιθανή εφαρμογή των φωσφορικών υάλων σιδήρου ως μέσου ακινητοποίησης ρύπου με συγκεκριμένη γεωμετρία, την τεχνική της ρομποχύτευσης- Robocasting, η οποία στηρίζεται στην εξώθηση πάστας από ένα ακροφύσιο, η οποία εναποτίθεται στρώμα με στρώμα, ενώ το επιθυμητό σχήμα κατασκευάζεται με σχεδιασμό μέσω υπολογιστικού προγράμματος (CAD). Το «μελάνι» αποτέλεσε αποτέλεσμα ανάμειξης σκόνης του κεραμικού- στην περίπτωση της παρούσας διατριβής, υάλου- και νερού, ενώ παράλληλα προστέθηκαν και μικρά ποσοστά πρόσθετων επεξεργασίας, όπως συνδετικοί, διασκορπιστικοί και πηκτικοί παράγοντες, προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές ρεολογικές ιδιότητες.

Παρασκευάστηκε ύαλος σύστασης $0.40\text{Fe}_2\text{O}_3-0.60\text{P}_2\text{O}_5$, αφού πρώτα προσδιορίστηκαν οι κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες των πρώτων υλών, μέγεθος σωματιδίων, πυκνότητα, συνθήκες άλεσης, επιλογή πλαισίων, θερμοκρασίες επεξεργασίας, ξήρανσης, καύσης. Τα παραγόμενα δείγματα μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), στην οποία φάνηκε ότι οι πλευρικές όψεις των παραγόμενων υλικών με μέγεθος πόρων 300 μm επέδειξαν μια καλή πρόσφυση μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων, ενώ παράλληλα οι ράβδοι εμφανίζονται σχετικά ευθείς. Το μέσο μέγεθος πόρων υπολογίστηκε ως $\sim 330 \mu\text{m}$, επομένως υπήρξε μια συρρίκνωση κατά 19,7%. Τα παραγόμενα υλικά εξετάστηκαν επίσης ως προς το ρυθμό διάλυσης, με ικανοποιητική χημική ανθεκτικότητα η οποία κυμαίνεται σε λίγο χαμηλότερες τιμές σε σχέση με εκείνη των πυριτικών υάλων, ενώ παράλληλα είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την χημική ανθεκτικότητα των απλών βορικών υάλων. Σε σχέση με την ύαλο-βάση της οποίας παρασκευάστηκε, οι τιμές του ρυθμού διάλυσής τους είναι μεγαλύτερες, επομένως η χημική ανθεκτικότητα των υλικών αυτών είναι μειωμένη. Ωστόσο, η χημική ανθεκτικότητα των υλικών που παρασκευάστηκαν με Robocasting είναι αρκετά ικανοποιητικές και αφήνουν το ενδεχόμενο χρήσης των συγκεκριμένων υλικών σε πολλών ειδών εφαρμογές.

Παράρτημα

Π.1 Εισαγωγή στη φασματοσκοπία-Γενικές αρχές

Η Φασματοσκοπία αποτελεί κλάδο της Φυσικής και ιδιαίτερα της Οπτικής ή Κυματικής οπτικής που ασχολείται με την έρευνα και τη μελέτη της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των φασμάτων της ύλης. Στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη και καταγράφει τις ενεργειακές μεταβολές οι οποίες αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων κβαντικών συστημάτων όπως των ηλεκτρονίων στο άτομο, το μόριο ή τα ιόντα, αλλά και των νουκλεονίων στον πυρήνα. Το βασικό αποτέλεσμα είναι η μεταβολή της ενεργειακής κατάστασης της ύλης, η οποία αντιστοιχεί σε φωτόνια αντίστοιχης ενέργειας. Μελετώντας τη σχετική ένταση του φωτός σε κάθε επιμέρους συχνότητα, λαμβάνεται έμμεση πληροφορία για τις επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις της ύλης, κι επομένως για τη σύσταση, τη δομή και άλλες ιδιότητες της. Μιλώντας γενικά, ένα φάσμα είναι ένα δισδιάστατο γράφημα της έντασης φωτός ως προς τη συχνότητα. Τεχνικά λοιπόν, η φασματοσκοπία αφορά στην ανάλυση φωτός σε επιμέρους συχνότητες και στην καταγραφή της έντασης σε κάθε συχνότητα [500].

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι βασίζονται στη μετάπτωση ενός κβαντικού συστήματος από μια επιτρεπτή ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη. Η αλληλεπίδραση, λοιπόν της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και με σκοπό την ποσοτική ή ποιοτική ανάλυση των υλικών ή τη μελέτη διεργασιών, περιλαμβάνει τις επιμέρους κατηγορίες:

- εκπομπή (emission),
- απορρόφηση (absorption) και
- σκέδαση (scattering)

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής είναι το αποτέλεσμα μιας αυθόρμητης εκπομπής μιας ακτινοβολίας από άτομα τα οποία βρίσκονται σε κατάσταση διεγερμένη και η ένταση της ακτινοβολίας αυτής δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{em} = A_{ji} h \nu_{ji} N_j \quad (\text{Π.1})$$

Όπου:

I_{em} : η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας

A_{ji} : η πιθανότητα μετάπτωσης (transition probability)

h : σταθερά του Planck

ν_{ji} : η συχνότητα της ακτινοβολίας και

N_j : ο αριθμός των ατόμων στην διεγερμένη κατάσταση

Από την εξίσωση 3.1 φαίνεται ότι η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αποτελεί γραμμική εξάρτηση του αριθμού των διεγερμένων ατόμων και συνεπώς του συνολικού αριθμού των ατόμων στο ατομικό νέφος.

Ατομική απορρόφηση (atomic absorption) ονομάζεται η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα άτομα. Δηλαδή, θα πρέπει σε ένα άτομο το οποίο βρίσκεται στη βασική του ενεργειακή κατάσταση να προσπέσει ακτινοβολία τέτοιας συχνότητας (ενέργειας), προκειμένου όταν εξέλθει από το νέφος των ατόμων να είναι μικρότερης έντασης. Η ελάττωση της έντασης συνδέεται με την έννοια της ατομικής απορρόφησης σύμφωνα με τη σχέση 3.2, η οποία είναι ανάλογη της εξίσωσης των Beer - Lambert.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K_\nu \beta \log e = 0,4343 K_\nu \beta \quad (\text{Π.2})$$

Όπου:

A : η ατομική απορρόφηση

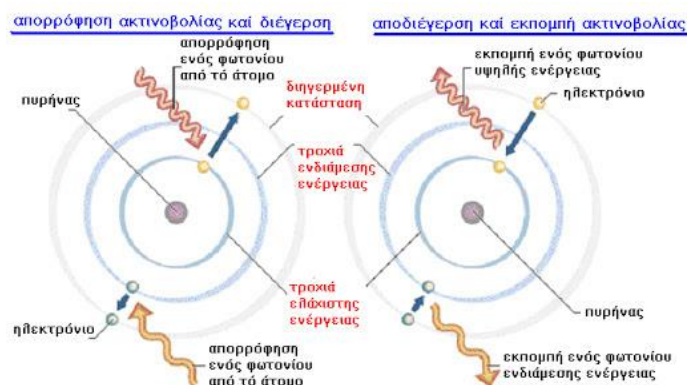
I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I : η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας

K_ν : είναι ένας συντελεστής ανάλογος του αριθμού των ατόμων ανά μονάδα όγκου

β : το μήκος που διασχίζει η ακτινοβολία μέσα από το ομοιογενές ατομικό νέφος.

Σύμφωνα με τη σχέση 3.2 η ατομική απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων στο ατομικό νέφος και συνεπώς ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα από το οποίο δημιουργήθηκε το ατομικό νέφος.



Εικόνα Π.1: Αναπαράσταση διεγερσης ενός ατόμου με επίδραση (απορρόφηση) φωτονίων και αποδιέγερση με την εκπομπή φωτονίων και επιστροφή των ηλεκτρονίων στην αρχική τους στοιβάδα [501].

Στην ατομική φασματοσκοπία φθορισμού (atomic fluorescence spectroscopy) μια πηγή εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας υψηλής έντασης εστιάζεται στο ατομικό νέφος. Τα άτομα διεγείρονται και με τη σειρά τους εκπέμπουν ακτινοβολία προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο ανιχνευτής βρίσκεται σε κάθετη θέση προς την πορεία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και η ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού δίνεται από τη σχέση 3.3.

$$I_f = k\Phi I_0 C \quad (\text{Π.3})$$

Όπου:

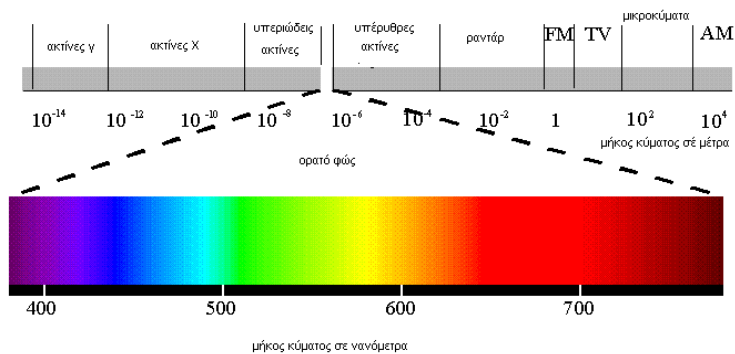
I_f : ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού

k : είναι μια σταθερά

Φ : κβαντική απόδοση (quantum efficiency), ο λόγος του αριθμού των ατόμων τα οποία φθορίζουν προς τον αριθμό των ατόμων τα οποία βρίσκονται στη βασική τους ενεργειακή κατάσταση και προσπίπτει η αρχική ακτινοβολία.

I_0 : Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και

C : Η συγκέντρωση των ατόμων στο ατομικό νέφος.



Εικόνα Π.2: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Π.1.1. Σκέδαση

Ως σκέδαση ορίζεται η απορρόφηση ενέργειας ενός συστήματος (σκεδαστής) από ένα προσπίπτον ηλεκτρόνιο και η εκ νέου εκπομπή μέρους της ενέργειας του φωτονίου από το ίδιο σύστημα. Είναι δυνατόν να είναι ελαστική με σταθερό μήκος κύματος ή ανελαστική, δηλαδή το μήκος κύματος να μεταβάλλεται και εξαρτάται από τη φύση του σκεδαστή (υλικό, μέγεθος), καθώς και τη θέση που καταλαμβάνει στο χώρο (τυχαία ή κατανεμημένη).

Εάν ένα σωματίο με διαστάσεις περίπου του ενός δέκατου του μήκους κύματος συναντηθεί με μια δέσμη ακτινοβολίας, τότε το σωματίδιο θα εκτεθεί στο ηλεκτρικό πεδίο του κύματος. Εάν υποστεί πόλωση, δηλαδή μερικό διαχωρισμό του θετικού και αρνητικού φορτίου, το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας δημιουργεί στο σωματίδιο ένα δίπολο, το οποίο καθώς περνάει το κύμα, ταλαντώνεται στην ίδια συχνότητα με την ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δημιουργεί ένα δεύτερο δικό του πεδίο το οποίο δρα ως πηγή ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή κατέχει την ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα, ωστόσο είναι δυνατόν να διαδίδεται προς όλες τις κατευθύνσεις και φαίνεται σαν να σκεδάζεται. Η σκέδαση αυτή, η οποία ονομάζεται σκέδαση Rayleigh, είναι δυνατόν να προκληθεί από όλα τα άτομα και τα μόρια και είναι ανάλογη προς την τέταρτη δύναμη της συχνότητας [502], [503].

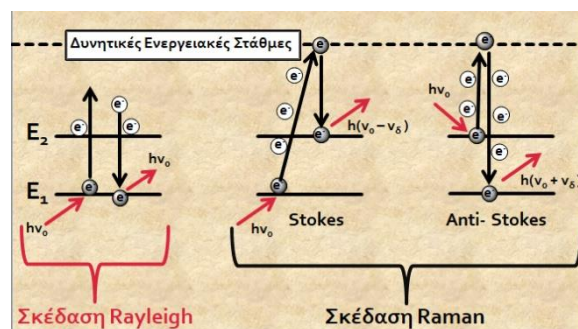
Π.2 Φασματοσκοπία Raman

Π.2.1. Το φαινόμενο Raman

Η Φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα φαινόμενο το οποίο προκύπτει από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης, όταν εν ολίγοις μεταβάλλεται η συχνότητα του φωτός καθώς προσπίπτει σε μόρια. Εάν η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός

είναι ν_0 και του σκεδαζόμενου ν_r τότε η μεταβολή $\Delta\nu = \nu_r - \nu_0$ είναι δυνατόν να λάβει τιμές θετικές ή αρνητικές. Το μέγεθος $\Delta\nu$ είναι γνωστό ως *συχνότητα Raman* ενώ το σύνολο αυτών των συχνοτήτων συνθέτουν το *φάσμα Raman* [504]. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία, συχνότητας ν_0 , προσπέσει στο προς εξέταση δείγμα, τότε ένα πολύ μικρό ποσοστό των προσπιπτόντων φωτονίων (περίπου 0.1%) σκεδάζονται από τα μόρια του δείγματος σε διαφορετικές κατευθύνσεις από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων, παραμένουν ενεργειακά αμετάβλητα (σκέδαση Rayleigh), ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό (περίπου 0.01%) σκεδάζονται με μεταβολή της ενέργειας τους (σκέδαση Raman). Τα περισσότερα φωτόνια, τα οποία υφίστανται σκέδαση Raman, χάνουν κάποιο ποσό της ενέργειας τους και σκεδάζονται με μικρότερη ενέργεια και κατά συνέπεια με μικρότερη συχνότητα, δηλαδή $\nu_0 - \nu_\delta$, όπου ν_δ η συχνότητα δόνησης. Αυτές, λοιπόν οι γραμμές Raman για τις οποίες ισχύει $\Delta\nu < 0$ ονομάζονται «Stokes». Παράλληλα, ένα μικρό ποσοστό των φωτονίων κερδίζουν κάποιο ποσό ενέργειας και σκεδάζονται με μεγαλύτερη ενέργεια και συχνότητα, δηλαδή ισχύει $\nu_0 + \nu_\delta$. Κατ' αντιστοιχία, οι γραμμές εκείνες, για τις οποίες $\Delta\nu > 0$, ονομάζονται «anti-Stokes». Η ονομασία αυτών προκύπτει από τον ιρλανδό φυσικομαθηματικό G.G.Stokes, ο οποίος ήταν και ο πρώτος που μελέτησε το φαινόμενο του φθορισμού, το οποίο αναφέρθηκε προηγουμένως [505].

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι πιο μικρή από την ενέργεια της αρχικής ακτινοβολίας για τις Stokes γραμμές και μεγαλύτερη αυτής για τις anti-Stokes. Επιπλέον, επειδή η ενέργεια που αυξάνεται ή μειώνεται κατά την διέγερση εξαρτάται από το χάσμα των δονητικών ενεργειών στην θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση του μορίου, τότε οι κυματάριθοι των γραμμών Stokes και anti-Stokes αποτελούν ένα άμεσο μέτρο των δονητικών ενεργειών του μορίου.



Εικόνα Π.3: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών μεταβάσεων κατά το φαινόμενο Raman

Η παρουσία των γραμμών Raman μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα θεωρώντας ότι η αρχική ακτινοβολία αποτελείται από φωτόνια ενέργειας $h\nu_0$, όπως φαίνεται στην εικόνα Π.3. Η σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα μόριο μπορεί να είναι ελαστική, οπότε η ενέργεια του δεν μεταβάλλεται και έτσι προκύπτουν οι γραμμές Rayleigh. Στην περίπτωση που η σύγκρουση είναι ανελαστική, τότε το μόριο είτε μεταπίπτει σε ανώτερη ενεργειακή κατάσταση οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με μικρότερη συχνότητα από την αρχική του ($\Delta\nu < 0$) είτε σε κατώτερη ενεργειακή κατάσταση οπότε το φωτόνιο σκεδάζεται με μεγαλύτερη συχνότητα από την αρχική του ($\Delta\nu > 0$). Οι γραμμές Raman είναι ισοδύναμες αυτών των ενεργειακών μεταβολών του μορίου επομένως είναι χαρακτηριστικές αυτού και μόνο. Επιπλέον, καθώς το μόριο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία οι μεταπτώσεις σε υψηλότερες ενέργειες είναι πολύ λιγότερες από εκείνες σε κατώτερες ενέργειες και φθίνουν εκθετικά καθώς η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ελαττώνεται επομένως γίνεται κατανοητό ότι οι γραμμές Raman είναι λιγότερο έντονες για $\Delta\nu > 0$ και μειώνονται γρήγορα καθώς το $|\Delta\nu|$ αυξάνει[506].

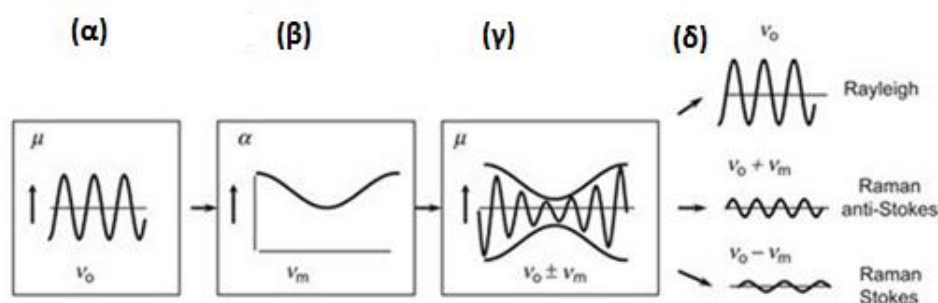
Το φαινόμενο σκέδασης Raman οφείλει το όνομά του στον Ινδό φυσικό Sir C.V. Raman, ο οποίος στο πλαίσιο την έρευνάς του για τη μοριακή σκέδαση φωτός, το απέδειξε πειραματικά το 1928. Για το λόγο αυτό, τιμήθηκε με Νόμπελ Φυσικής το έτος 1930.



Εικόνα. Π.4. Ο Ινδός φυσικός Sir Chandrasekhara Venkata Raman (7/11/1888- 21/11/1970)

Π.2.2. Κλασσική προσέγγιση του Φαινομένου Raman

Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Σύμφωνα με την κλασσική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η εικόνα Π.5 απεικονίζει σχηματικά αυτή τη βασική μαθηματική περιγραφή του φαινομένου Raman [507].



Εικόνα Π.5. Σχηματική απεικόνιση σκέδασης Rayleigh και Raman. Στο (α) η προσπίπτουσα ακτινοβολία καθιστά την επαγόμενη διπολική ροπή του μορίου να ταλαντώνεται στη συχνότητα των φωτονίων. Στο (β) η μοριακή δόνηση μπορεί να αλλάξει την πολικότητα, α, η οποία αλλάζει το εύρος της ταλάντωσης του διπόλου. Το αποτέλεσμα το οποίο παρουσιάζεται στο (γ) είναι μια ταλάντωση στιγμιαίας διπολικής διαμόρφωσης. Η εικόνα (δ) δείχνει τις συνιστώσες σταθερού πλάτους που μπορούν να εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Η τιμή του επαγόμενου δίπολου, μ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

$$\mu = \alpha E \quad (\text{Π.4})$$

όπου α είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης (polarizability) του μορίου (ή πολωσιμότητα). Τόσο το E όσο και το α μπορούν να διαφέρουν ανάλογα με το χρόνο.

Όταν τέτοια μόρια υποβληθούν σε μια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας ν_0 , τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου) ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E = E_0 \eta \mu(2\pi \nu t) \quad (\text{Π.5})$$

κα το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας ν_0 :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \eta \mu(2\pi \nu_0 t) \quad (\text{Π.6})$$

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητας δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση σκέδασης Rayleigh. Η πολωσιμότητα α του μορίου έχει ένα ορισμένο μέγεθος του οποίου η τιμή μπορεί να μεταβάλλεται ελαφρώς με την πάροδο του χρόνου στην πολύ βραδύτερη μοριακή συχνότητα δόνησης ν_m , όπως φαίνεται στην Εικόνα Π.5.b. Ταυτόχρονα, εάν το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του κίνηση (Εικόνα Π.5(b)). Το αποτέλεσμα φαίνεται στην Εικόνα Π.5.c και απεικονίζει μια διαμόρφωση του πλάτους της ταλάντωσης της διπολικής ροπής του μορίου. Αυτός ο τύπος διαμορφωμένου κύματος μπορεί να αναλυθεί μαθηματικά σε τρία συστατικά σταθερού εύρους με συχνότητες ν_0 , $\nu_0 + \nu_m$ και $\nu_0 - \nu_m$ όπως φαίνεται στην Εικ. Π.5d. Αυτές οι ταλαντώσεις της διπολικής ροπής του μορίου μπορούν να εκπέμπουν διασκορπισμένα ακτινοβολία σκέδασης με αυτές τις ίδιες συχνότητες που ονομάζονται Rayleigh, Raman - anti-Stokes, και Raman- Stokes συχνότητες. Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Εάν μία μοριακή δόνηση δεν έχει προκαλέσει τέτοιου είδους μεταβολή, τότε δεν θα υπήρχε διαμόρφωση εύρους της ταλάντωσης της διπολικής ροπής και δεν θα υπήρχαν εκπομπές Raman Stokes ή anti-Stokes. Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου έγκειται στο ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού διπόλου και όχι της πολικότητας [507].

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται πηγές ακτινών laser που δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό τμήμα και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε

πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια, είναι κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες laser. Οι ακτίνες laser, λειτουργούν σε χαμηλές συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος, έτσι με τον τρόπο αυτό η σκέδαση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί να γίνει μελέτη του φάσματος Raman μέχρι και την περιοχή των 20cm^{-1} (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR).

Π.3 Φασματοσκοπία Μέσου και Άπω Υπερύθρου

Π.3.1.Γενικά

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες και ταυτόχρονα πιο αναλυτικές τεχνικές οι οποίες διατίθενται στην επιστημονική κοινότητα. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματά της είναι ότι σχεδόν οποιοδήποτε δείγμα σε σχεδόν οποιαδήποτε κατάσταση και αν βρίσκεται, είναι δυνατόν να μελετηθεί, σε συνδυασμό πάντα της ευκολίας λήψης τους. Υγρά, διαλύματα, πάστες, σκόνες, μεμβράνες, ίνες, αέρια και επιφάνειες μπορούν όλα να εξεταστούν χρησιμοποιώντας μια συνετή επιλογή της τεχνικής δειγματοληψίας [508].

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος οφείλει την ανακάλυψή του στον W.Herschel το 1800, όταν κατά την τοποθέτηση θερμομέτρου μετά την κόκκινη περιοχή του φάσματος παρατήρησε ανύψωση της θερμοκρασίας. Παρόλο που αυτή ήταν και η απαρχή της ανακάλυψης της υπέρυθρης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, έπρεπε να περάσουν κοντά στα εκατό χρόνια, έτσι ώστε να βελτιωθούν οι πειραματικές τεχνικές και να αρχίσουν να καταγράφονται τα φάσματα απορρόφησης καθαρών ουσιών. Η πιο σημαντική πρόοδος, ωστόσο, προέκυψε από την εισαγωγή φασματόμετρων μετασχηματισμού Fourier, μέσω του οποίου η υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR) έχει βελτιώσει δραματικά την ποιότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας και ελαχιστοποίησε τον απαιτούμενο χρόνο για τη λήψη δεδομένων [509].

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ $0,7\text{ }\mu\text{m}$ έως $300\text{ }\mu\text{m}$, και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

- i. Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ $0,8\text{ }\mu\text{m}$ έως $2,5\text{ }\mu\text{m}$ και αντιστοιχεί στους κυματριθμούς $14.000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$.

- ii. Το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5 μm έως 25 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4.000-400 cm^{-1} .
- iii. Το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25 μm έως 300 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400-10 cm^{-1} .

Η πρώτη περιοχή (NIR) επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών (overtone) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου)[510].

Π.3.2. Προέλευση απορροφήσεων στο υπέρυθρο φάσμα –Είδη δονήσεων

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Προκειμένου να είναι μία δονητική μετάπτωση ενεργή στην απορρόφηση ή εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής δύο κανόνες επιλογής (selection rules) [508], [511].

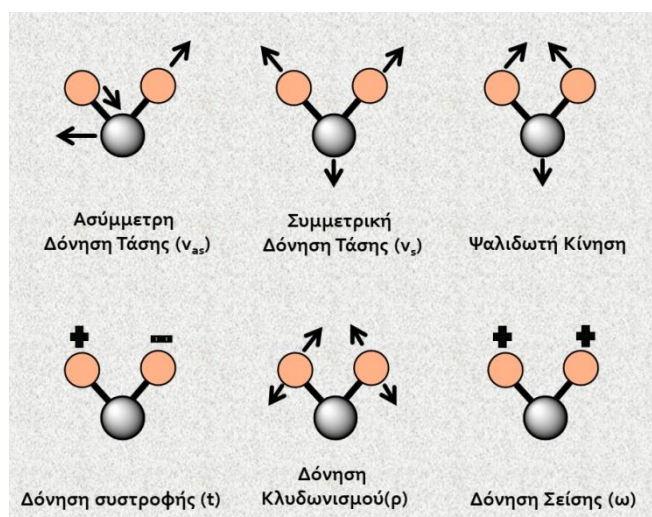
1. Μόνο δονήσεις για τις οποίες ισχύει $d\mu/dx \neq 0$ είναι ενεργές στο IR φάσμα, όπου ο λόγος $d\mu/dx$ εκφράζει τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου ως προς τη μεταβολή της απόστασης του διπόλου.
2. Για ένα μόριο το οποίο προσεγγίζει το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή, (simple harmonic oscillator) επιτρεπτές είναι μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που συμβαίνουν μεταξύ γειτονικών δονητικών ενεργειακών καταστάσεων και για τις οποίες ισχύει $\Delta n = \pm 1$, όπου n είναι ακέραιος θετικός αριθμός ($n = 0, 1, 2, 3 \dots$) και καλείται δονητικός κβαντικός αριθμός (vibrational quantum number).

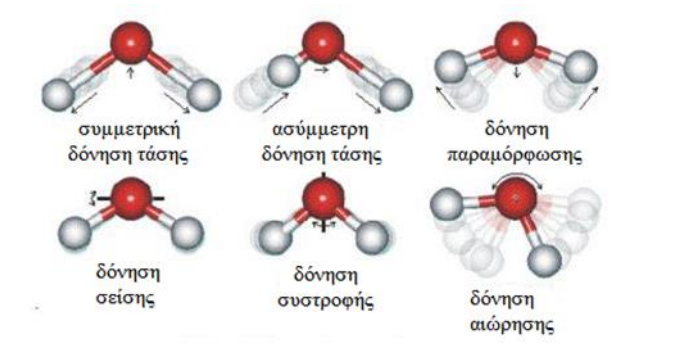
Λαμβάνοντας, λοιπόν υπόψη τον πρώτο κανόνα επιλογής, ενώσεις οι οποίες είναι ενεργές στο υπέρυθρο (IR-active), είναι εκείνες στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής.

Αντιθέτως, όταν δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη δόνηση, τότε η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με το μόριο είναι ανενεργή, με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται απορροφήσεις στο IR φάσμα. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του δίπολου [512]. Η συχνότητα της απορρόφησης ενός μορίου εξαρτάται άμεσα από τις σχετικές μάζες των ατόμων, την ισχύ των δεσμών και την γεωμετρία των ατόμων. Υπάρχουν δύο ειδών δονήσεων τις οποίες μπορεί να εκτελεί ένα μόριο:

- *Δόνηση κάμψης*. Πρόκειται για ταλάντωση τέτοιου είδους, ώστε η γωνία ανάμεσα στους δεσμούς των ατόμων ή μιας ομάδας ατόμων να αλλάζει σε σχέση με το υπόλοιπο μόριο. Οι δονήσεις κάμψης παρουσιάζουν τέσσερις τύπους παραμόρφωσης: ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κλυδωνισμό (rocking), σείση (wagging) και συστροφή (twisting).
- *Δόνηση έκτασης*. Είναι εκείνη η ταλάντωση η οποία συμβαίνει κατά μήκος του άξονα ενός δεσμού, έχοντας με αποτέλεσμα την αυξομείωση της ενδοατομικής απόστασης.

Παραδείγματα των δονήσεων παρατίθενται στην εικόνα 3.6.





Εικόνα Π.6: Πιθανοί τρόποι δόνησης του τριατομικού μορίου του νερού (H_2O). Τα σύμβολα (+) και (-) συμβολίζουν δονήσεις κάθετες στο επίπεδο του μορίου.

Οι μπάντες συχνότητων που αναμένεται θεωρητικά να εμφανίζει ένα μόριο στο φάσμα του εξαιτίας των βασικών του δονήσεων, μπορούν να αυξηθούν εξαιτίας ενός συνδυασμού ταλαντώσεων ή να μειωθούν εξαιτίας διαφόρων φαινομένων όπως η περίπτωση δύο ταλαντώσεων που είναι κοντά και ενώνονται ή ταλαντώσεις οι οποίες είναι πολύ ασθενείς κ.α.

Η σχέση που συνδέει προσεγγιστικά την συχνότητα ταλάντωσης με τις ατομικές μάζες και την σταθερά της ισχύος του δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα x και y πηγάζει από τον νόμο του Hooke και είναι η ακόλουθη:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Π.7})$$

Όπου:

ν = η κλασική συχνότητα ταλάντωσης η οποία συνδέεται με την ανηγμένη μάζα του συστήματος

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ για διατομικό μόριο με άτομα μάζας m_1 m_2 και

k = είναι η σταθερά της δύναμης επαναφοράς στη θέση ισορροπίας

Μετατρέποντας τη συχνότητα σε κυματαριθμούς (cm^{-1}) μέσω της σχέσης $\omega = \nu/c$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός (cm/s), προκύπτει η παρακάτω σχέση η οποία έχει πρακτική σημασία στη φασματοσκοπία υπερύθρου:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (\text{Π.8})$$

Π.4. Μοριακή Συμμετρία και Θεωρία Ομάδων

Π.4.1. Εισαγωγή

Η γνώση της μοριακής συμμετρίας επιτυγχάνει τον ποσοτικό χαρακτηρισμό και την ακριβή περιγραφή της δομής των μορίων. Ειδικότερα, αποτελεί τη βάση για ένα γενικό τρόπο ταξινόμησης των διαφόρων μορίων σε ομάδες, ανάλογα με τη στερεοχημική τους δομή. Επιπλέον, δίνει τη δυνατότητα κατανόησης πληθώρας φαινομένων και υπεραπλούστευση πολλών χημικών προβλημάτων τα οποία σχετίζονται άμεσα με τα σχήματα και τις διευθετήσεις στο χώρο των τροχιακών ατόμων και μορίων. Τέτοιου είδους προβλήματα είναι αρχικά η μελέτη του τρόπου αλληλεπίδρασης των ατομικών τροχιακών για το σχηματισμό χημικών δεσμών μοριακών τροχιακών, την ερμηνεία των φασμάτων δόνησης ή ταλάντωσης (φάσματα υπερύθρου και Raman), καθώς και τους κανόνες επιλογής που διέπουν τις ηλεκτρικές μεταπτώσεις στα άτομα και στα μόρια.

Π.4.2 Μοριακές Δονήσεις και στοιχεία συμμετρίας

Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους, ο τρόπος δόνησης του εκάστοτε μορίου δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του. Κατ' αντιστοιχία οι συχνότητες στις οποίες αντιστοιχούν οι δονήσεις δεν είναι τυχαίο γεγονός, αλλά καθορίζονται αυστηρά από τη δομή του μορίου. Αυτού του είδους η αλληλεπίδραση δονήσεων και συχνότητας ενός μορίου καλείται δομική ανάλυση και επί της ουσίας αποτελεί την αρχική υπόθεση για τη δομή του μορίου και προσδιορισμού των επιτρεπόμενων δονήσεων από τη δομή αυτή. Κατά τον ίδιο τρόπο, σε ένα καταγεγραμμένο δονητικό φάσμα η δομική ανάλυση έγκειται στην επιλογή του κατάλληλου δομικού μοντέλου που θα το ικανοποιεί.

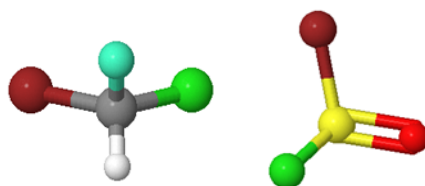
Το δομικό μοντέλο που χαρακτηρίζει τη μοριακή δομή εμπεριέχει ένα σύνολο από στοιχεία συμμετρίας (symmetry elements). Οι δονήσεις του μορίου προσδιορίζονται από διεργασίες συμμετρίας μεταξύ των στοιχείων συμμετρίας. Διεργασία ή πράξη συμμετρίας καλείται η μετακίνηση ενός σώματος (πραγματική ή νοητή) κατά τέτοιον τρόπο, ώστε μετά τη μετακίνηση αυτή, κάθε σημείο του

σώματος να βρεθεί στην αρχική του θέση ή σε θέση ισοδύναμου σημείου. Συγκεκριμένα, εάν η θέση και ο προσανατολισμός του σημείου σημειωθεί πριν και μετά τη μετακίνησή του, πράξη συμμετρίας θα αποτελέσει μόνο εάν η νέα θέση και προσανατολισμός του σώματος δεν είναι ευδιάκριτοι από την αντίστοιχη αρχική θέση και προσανατολισμό. Εν ολίγοις, μια πράξη τέτοια η οποία διατηρεί αμετάβλητη τη μορφή του μορίου ονομάζεται πράξη συμμετρίας [513].

Πράξεις συμμετρίας μπορούν να είναι οι περιστροφές, οι ανακλάσεις και οι αναστροφές. Σε καθεμία από τις πράξεις συμμετρίας, αντιστοιχεί ένα στοιχείο συμμετρίας, δηλαδή ένα γεωμετρικό χαρακτηριστικό ενός αντικειμένου, όπως μια ευθεία, ένα επίπεδο ή ένα σημείο, με βάση το οποίο εκτελούνται μία ή περισσότερες διεργασίες συμμετρίας. Είναι προφανές ότι υπάρχει μια «ένα-προς-ένα» αντιστοιχία ανάμεσα στις διεργασίες συμμετρίας και στα στοιχεία συμμετρίας με βάση τα οποία εκτελούνται οι διεργασίες [116]. Από μαθηματικής άποψης, το σύνολο των λειτουργιών συμμετρίας αποτελεί μια ομάδα (group). Η περίπτωση των δονητικών κινήσεων ενός μορίου, δηλαδή των δονήσεων όπου τουλάχιστον ένα σημείο του μορίου μένει ακίνητο (κέντρο συμμετρίας) είναι η ομάδα σημείου (point group). Η θεωρία εκείνη που διαπραγματεύεται τη συμμετρία και τις δονήσεις ενός μορίου είναι η μαθηματική θεωρία των ομάδων σημείου (point group theory).

Υπάρχουν πέντε διεργασίες συμμετρίας και πέντε αντίστοιχα στοιχεία συμμετρίας, τα οποία αναλύονται στη συνέχεια:

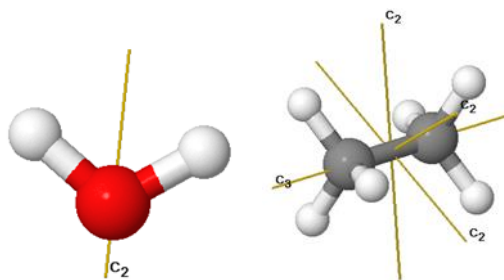
- *Ταυτότητα*: Η ταυτότητα, E , είναι η πιο απλή διεργασία συμμετρίας και όταν εφαρμόζεται σε ένα αντικείμενο δε μετακινεί κανένα σημείο του. Συνεπώς δεν έχει καμία επίδραση πάνω του και όλα τα μέρη του παραμένουν στην αρχική τους θέση. Όλα τα αντικείμενα (και επομένως όλα τα μόρια) έχουν τουλάχιστον το στοιχείο ταυτότητας, ενώ υπάρχουν πολλά μόρια τα οποία δεν παρουσιάζουν άλλη συμμετρία. Δύο παραδείγματα παρουσιάζονται στην εικόνα Π.7.



Εικόνα Π.7: Μόρια CHFCIBr (Βρωμοχλωροφθορομεθάνιο) και SOClBr(). Καθένα από αυτά τα μόρια δεν περιέχει άλλο στοιχείο συμμετρίας εκτός από την ταυτότητα

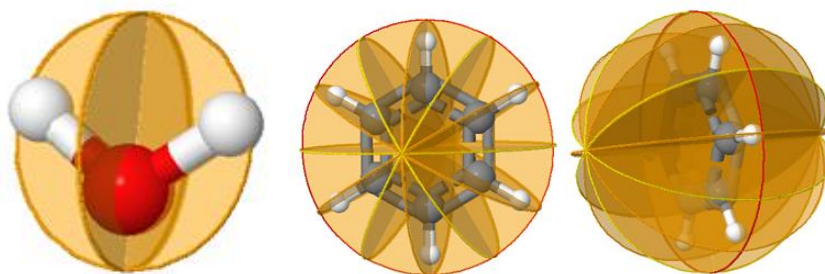
- *Περιστροφή και Άξονες Περιστροφής, C_n :* Περιστροφή ονομάζεται η διεργασία συμμετρίας η οποία αντιστοιχεί στην περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα, κατά τη φορά των δεικτών του ωρολογίου. Ο άξονας, ο οποίος αποτελεί στοιχείο συμμετρίας, ονομάζεται άξονας περιστροφής. Γενικά, η γωνία περιστροφής του μορίου γύρω από τον άξονα αντιστοιχεί σε $2\pi/n$ ακτίνια ($360^\circ/n$), όπου ο αριθμός n ονομάζεται τάξη του άξονα, είναι πάντα φυσικός αριθμός μεγαλύτερος του μηδενός και του οποίου η τιμή εκφράζει τον αριθμό των διεργασιών συμμετρίας που θα πρέπει να γίνουν για να συμπληρωθούν 2π ακτίνια, δηλαδή μια πλήρης περιστροφή. Κατ' επέκταση μια περιστροφή κατά $2\pi/n$ ακτίνια ονομάζεται περιστροφή νιοστής τάξης και ο αντίστοιχος άξονας, άξονας νιοστής τάξης, επομένως υπάρχουν άξονες περιστροφής $C_2, C_3, C_4, \dots, C_n$. Είναι προφανές ότι η ύπαρξη πολλών αξόνων σε ένα μόριο με ίδια ή διαφορετική τάξη θέτει ένα πρόβλημα ταξινόμησης και συμβολισμού τους. Έτσι, για το συμβολισμό των αξόνων περιστροφής εφαρμόζονται οι παρακάτω κανόνες:
 - Ο άξονας μεγαλύτερης τάξης σε ένα μόριο, δηλαδή αυτός με το μεγαλύτερο n , ονομάζεται κύριος άξονας και δε φέρει κανένα διακριτικό. Όταν υπάρχει μόνον ένας κύριος άξονας θεωρείται ως ο κατακόρυφος άξονας. Σε μόρια με υψηλή συμμετρία μπορεί να υπάρχουν περισσότεροι του ενός ισότιμοι κύριοι άξονες ίδιας τάξης οι οποίοι επίσης δε φέρουν διακριτικά.
 - Όταν σε ένα μόριο υπάρχει ένας ή περισσότεροι άξονες μικρότερης τάξης από αυτήν του κύριου άξονα και συμπίπτουν με τον κύριο, συμβολίζονται επίσης χωρίς διακριτικά.
 - Οι άξονες μικρότερης τάξης από αυτήν του κύριου άξονα οι οποίοι είναι κάθετοι στον κύριο άξονα φέρουν ως διακριτικό ένα (') ή δύο τόνους ("). Το διακριτικό (')

χρησιμοποιείται για τους άξονες οι οποίοι διέρχονται από τα περισσότερα άτομα [514].



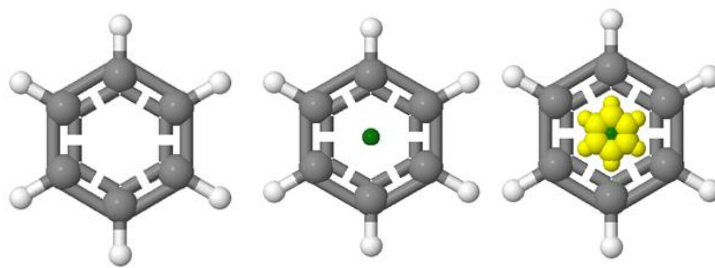
Εικόνα Π.8: Μόρια νερού (H_2O) και Αιθανίου (C_2H_6). Το νερό περιέχει έναν κύριο άξονα C_2 , ενώ το αιθάνιο περιέχει ως κύριο άξονα τον C_3 .

- *Κατοπτρισμός και Επίπεδα συμμετρίας, σ :* Ο κατοπτρισμός είναι η διεργασία συμμετρίας η οποία αντιστοιχεί σε κατοπτρισμό του μορίου ως προς το επίπεδο που περιέχεται στο μόριο και το οποίο- εάν χρησιμοποιηθεί παρομοίωση- λειτουργεί ως διπλός καθρέφτης. Ο κατοπτρισμός και τα επίπεδα συμμετρίας συμβολίζονται γενικώς με το γράμμα σ . Κατά την διεργασία αυτή για κάθε άτομο το οποίο απέχει από το επίπεδο σ κατά r , υπάρχει ένα όμοιο άτομο το οποίο απέχει από το επίπεδο κατά $-r$, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα Π.8). Η διάκριση των ειδών συμμετρίας πραγματοποιείται με δείκτες όπως v , h και d . Οι δείκτες αυτοί δείχνουν τον προσανατολισμό των επιπέδων συμμετρίας ως προς τους άξονες περιστροφής C_n . Ωστόσο, όταν ένα μόριο περιέχει επίπεδο συμμετρίας, στερείται όμως άξονα περιστροφής, τότε το επίπεδο συμμετρίας συμβολίζεται απλά με σ , χωρίς κανένα δείκτη.



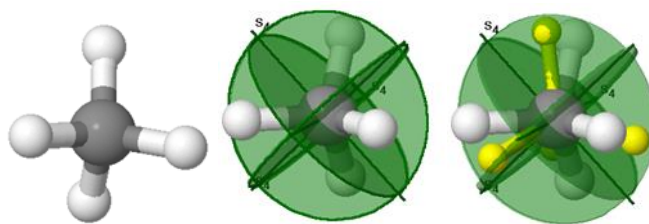
Εικόνα Π.9: Επίπεδα συμμετρίας και διεργασίες κατοπτρισμού στα μόρια του νερού (H_2O) και βενζολίου (C_6H_6). Το μόριο του νερού περιέχει δύο διαφορετικά επίπεδα συμμετρίας, ενώ το μόριο του βενζολίου περιέχει συνολικά επτά, ένα οριζόντιο επίπεδο (σ_h) και έξι κατακόρυφα επίπεδα (σ_v και σ_d)

- *Αναστροφή και κέντρο συμμετρίας i*: Αναστροφή καλείται η διεργασία συμμετρίας η οποία αντιστοιχεί σε αλλαγή των συντεταγμένων x, y, z κάθε ατόμου του μορίου σε $-x, -y, -z$, όταν το σημείο τομής των αξόνων των συντεταγμένων βρίσκεται μέσα στο μόριο. Το σημείο αυτό του μορίου, το οποίο αποτελεί το σημείο τομής των αξόνων των συντεταγμένων ονομάζεται κέντρο συμμετρίας ή κέντρο αναστροφής και συμβολίζεται με i . Στην ουσία το κέντρο συμμετρίας είναι το τρισδιάστατο ανάλογο του δισδιάστατου επιπέδου συμμετρίας. Κοινώς, η αναστροφή αντιστοιχεί σε κατοπτρισμό ως προς το κέντρο συμμετρίας. Είναι προφανές ότι ένα μόριο μπορεί να έχει μόνο ένα κέντρο αναστροφής. Επίσης, δυο διαδοχικές εφαρμογές της αναστροφής επαναφέρουν όλα τα άτομα στην αρχική τους θέση. Τα μόρια τα οποία περιέχουν κέντρο αναστροφής καλούνται κεντροσυμμετρικά.



Εικόνα Π.10: Το μόριο του βενζολίου, το κέντρο αναστροφής και η διεργασία αναστροφής.

- *Στροφοκατοπτρισμός και Άξονες Στροφοκατοπτρισμού, S_n* : Η διεργασία συμμετρίας στροφοκατοπτρισμού ή περιστροφής- κατοπτρισμού συμβολίζεται ως S_n (άξονας στροφοκατοπτρισμού νιοστής τάξης), είναι μια σύνθετη διεργασία και συνίσταται από μια περιστροφή γύρω από έναν άξονα κατά $2\pi/n$ ακτίνια και στη συνέχεια έναν κατοπτρισμό ως προς επίπεδο κάθετο στον άξονα. Τα επιμέρους συστατικά στοιχεία ενός άξονα στροφοκατοπτρισμού, δηλαδή ο άξονας και το επίπεδο, μπορεί να αποτελούν αυτόνομα στοιχεία συμμετρίας του μορίου, δηλαδή ο άξονας περιστροφής να αποτελεί άξονα συμμετρίας C_n και το επίπεδο κατοπτρισμού να αποτελεί επίπεδο σ_h , αλλά αυτό δεν αποτελεί κανόνα. Υπάρχουν περιπτώσεις μορίων στα οποία παρά την ύπαρξη άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n , δεν υπάρχει άξονας περιστροφής C_n ή επίπεδο κατοπτρισμού σ_h . Δηλαδή, η ταυτόχρονη ύπαρξη των στοιχείων συμμετρίας C_n και σ_h αποτελεί ικανή αλλά όχι αναγκαία συνθήκη για την ύπαρξη άξονα στροφοκατοπτρισμού S_n [513].



Εικόνα Π.11: Το μόριο του μεθανίου(CH_4), οι τρεις άξονες S_4 που περιέχει και ένας από τους άξονες στροφοκατοπτρισμού.

Οι διεργασίες της περιστροφής άξονα, C_n , και στροφοκατοπτρισμού, S_n , αποτελούν τις βασικές διεργασίες συμμετρίας και είναι οι μόνες απαραίτητες για την περιγραφή της συμμετρίας ενός αντικειμένου ή μορίου. Οι υπόλοιπες διεργασίες E , σ , και i , αποτελούν ειδικές περιπτώσεις των βασικών, εφόσον $E = C_1$, $\sigma = S_1$ και $i = S_2$.

Τα στοιχεία συμμετρίας E και C_n αποτελούν τα κατάλληλα στοιχεία στοιχείων συμμετρίας, ενώ τα I , σ και S_n τα ακατάλληλα. Η έννοια του ακατάλληλου στοιχείου έγκειται στο γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά εκπροσωπούν διεργασίες οι οποίες έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν μια δεξιόστροφη έλικα σε αριστερόστροφη, ενώ κάτι τέτοιο δε συμβαίνει με τις κατάλληλες.

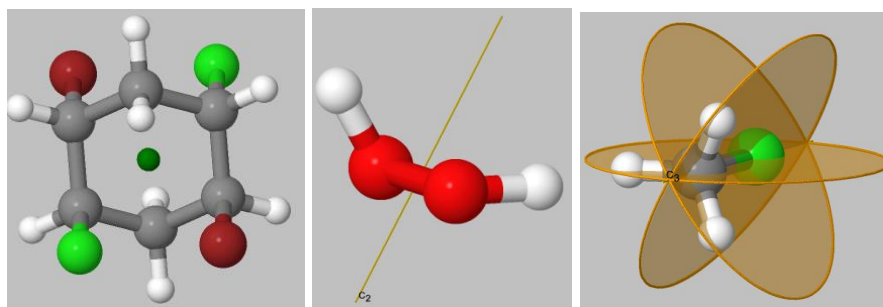
Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα στοιχεία συμμετρίας όταν συμβολίζουν τη διεργασία συμμετρίας που πρόκειται να τελεσθεί, ονομάζονται τελεστές συμμετρίας και αντιστοιχούν σε μαθηματικούς τελεστές οι οποίοι υπακούουν σε όλα τα αξιώματα και θεωρήματα της άλγεβρας των τελεστών [117].

Π.4.3. Ομάδες σημείου

Το πλήρες σύνολο των τελεστών συμμετρίας ενός μορίου περιγράφει επακριβώς τη συμμετρία ενός μορίου και καλείται ομάδα συμμετρίας ή ομάδα σημείου. Ο όρος «σημείο» χρησιμοποιείται γιατί όλα τα στοιχεία συμμετρίας ενός μορίου διέρχονται από ένα κοινό σημείο, το οποίο αποτελεί και το κέντρο μάζας του μορίου. Το σημείο αυτό μπορεί να συμπίπτει ή όχι με τη θέση ενός ατόμου του μορίου και παραμένει ανεπηρέαστο κατά την εφαρμογή οποιασδήποτε διεργασίας συμμετρίας στο μόριο. Ο όρος «ομάδα» χρησιμοποιείται διότι το σύνολο αυτό των διεργασιών αποτελεί μια μαθηματική ομάδα. Κάθε δυνατή ομάδα σημείου συνίσταται

σε μια σειρά από συγκεκριμένες γενεσιουργές και παράγωγες διεργασίες συμμετρίας και ανήκουν πολλά και διαφορετικά μόρια, τα οποία ταξινομούνται με βάση την ομάδα σημείου στην οποία ανήκουν. Η ταξινόμηση αυτή έχει εξαιρετική σημασία καθώς επιτρέπουν τη δυνατότητα μελέτης πολλών ιδιοτήτων των μορίων με μια ενιαία μεθοδολογία [514].

Οι ομάδες σημείου χαρακτηρίζονται από τα σύμβολα C, S, D, T, O με διαφόρους δείκτες. Το σύμβολο C με δείκτη n περιέχει περιστροφή περί άξονα τάξης n ή κέντρο συμμετρίας. Μόνο στην περίπτωση όπου $n=1$, στην οποία δεν περιέχεται κανένα στοιχείο συμμετρίας, πέρα από την ταυτότητα. Εάν το γράμμα C έχει δείκτη τα γράμματα n ή h, τότε η ομάδα σημείου έχει εκτός από n-ιστής τάξης άξονα και n επίπεδα συμμετρίας που περιλαμβάνουν αυτό τον άξονα.

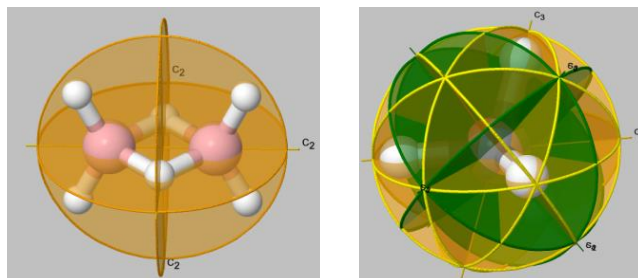


Εικόνα Π.12: Παραδείγματα μορίων που ανήκουν στις ομάδες C_i (αριστερά), C_3 (μέση) και C_{3v} (δεξιά) και τα στοιχεία συμμετρίας τους

Η ομάδα S με αριθμητικό δείκτη, ο οποίος είναι πάντα άρτιος, μπορεί να έχει άξονα περιστροφής, άξονα στροφοκατοπτρισμού και κέντρο συμμετρίας.

Το γράμμα D δηλώνει ομάδες σημείου που περιέχουν κάθετους άξονες περιστροφής. Ο αριθμητικός δείκτης n υποδηλώνει ομάδες, οι οποίες έχουν n-ιστής τάξης άξονα και n C_2 άξονες κάθετους μεταξύ τους δημιουργώντας ίσες γωνίες μεταξύ τους. Εάν εκτός από τον αριθμό n έχει προστεθεί και ένα γράμμα σαν δείκτης, τότε η ομάδα σημείου έχει ακόμα επίπεδα συμμετρίας εκτός των αξόνων περιστροφής. Αν χρησιμοποιείται το γράμμα d, αυτά τα επίπεδα είναι διαγώνια και κείτονται μεταξύ των C_2 αξόνων, ενώ αν χρησιμοποιείται το γράμμα h, σημαίνει ότι υπάρχουν n κατακόρυφα επίπεδα, τα οποία περιλαμβάνουν τους n-ιστής τάξης άξονες και ένα οριζόντιο επίπεδο συμμετρίας κάθετο σε αυτό τον άξονα.

Το γράμμα T περιγράφει ομάδες σημείου με συμμετρία τετραεδρικών μορίων, ενώ το γράμμα O περιγράφει ομάδες σημείου με συμμετρία οκταεδρικών μορίων.



Εικόνα Π.13: Παραδείγματα μορίων που ανήκουν στις ομάδες D_{2h} (αριστερά) και T_d (δεξιά) και τα στοιχεία συμμετρίας τους.

Π.4.4. Αγώγιμες και Αναγώγιμες Εκπροσωπήσεις, Θεώρημα της ορθογωνικότητας και Πίνακες χαρακτήρων

Για κάθε ομάδα σημείου υπάρχει πλήθος εκπροσωπήσεων, οι οποίες καθορίζονται από το είδος της βάσης που χρησιμοποιείται για την εκπροσώπηση τελεστών συμμετρίας. Λίγες, όμως, από αυτές είναι βασικής σημασίας και αποτελούν τα βασικά πρότυπα συμμετρίας της ομάδας σημείου, τα οποία ονομάζονται μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις και αποτελούν τη βάση ανάλυσης πολύπλοκων προτύπων συμμετρίας. Τέτοιου είδους πρότυπα καλούνται αναγώγιμες εκπροσωπήσεις, από το γεγονός ότι οι μήτρες οι οποίες τις συνιστούν αποτελούν άμεσο άθροισμα μητρών μικρότερης τάξης. Πολλές φορές οι μήτρες μιας εκπροσώπησης μετατρέπονται σε άμεσο άθροισμα μητρών μετά από ένα μετασχηματισμό ομοιότητας από μια άλλη μήτρα, με αποτέλεσμα η νέα εκπροσώπηση είναι όμοια με την αρχική και έχει ίσους χαρακτήρες μητρών. Ακόμη, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι χαρακτήρες των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων είναι ίσοι με το άθροισμα των χαρακτήρων των μη αναγώγιμων στις οποίες ανάγονται και ότι το πλήθος τους ισούται με το πλήθος των κλάσεων μιας ομάδας, ενώ αντίστοιχα το πλήθος των αναγώγιμων εκπροσωπήσεων είναι άπειρο [116].

Η βάση για τη μελέτη των ιδιοτήτων των εκπροσωπήσεων των ομάδων σημείου είναι η μαθηματική διατύπωση του θεωρήματος της ορθογωνικότητας:

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_j(R)_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (\text{Π.9})$$

Όπου:

R = τελεστής συμμετρίας της ομάδας

$\Gamma_i(R)$ = εκπροσώπηση του τελεστή R στην i μη αναγώγιμη εκπροσώπηση

$\Gamma_i(R)_{mn}$ = στοιχείο στη m σειρά και n στήλη της $\Gamma_i(R)$

$\Gamma_j(R)$ = εκπροσώπηση του τελεστή R στην j μη αναγώγιμη εκπροσώπηση

$\Gamma_j(R)_{m'n'}$ = στοιχείο στη m' σειρά και n' στήλη της $\Gamma_j(R)$

h = τάξη της ομάδας σημείου

l_i = διάσταση της i εκπροσώπησης, δηλαδή τάξη κάθε μήτρας που αποτελεί την i εκπροσώπηση

l_j = διάσταση της j εκπροσώπησης και

$\delta_{ij}, \delta_{mm'}, \delta_{nn'}$ = δέλτα του Kroneker

Δηλαδή, το θεώρημα της ορθογωνικότητας είναι δυνατόν να διατυπωθεί ως εξής: Σε μια σειρά εκπροσωπήσεων που αποτελούν μια μη αναγώγιμη εκπροσώπηση, οποιαδήποτε σειρά αντίστοιχων σημείων των εκπροσωπήσεων (ένα από κάθε μήτρα) συμπεριφέρεται όπως οι συνιστώσες διανύσματος σε χώρο h - διαστάσεων, έτσι ώστε όλα τα διανύσματα αυτά να είναι μεταξύ τους ορθογώνια και κανονικοποιημένα, οπότε το τετράγωνο του μήκους τους ισούται με h/l_i .

Από το θεώρημα της ορθογωνικότητας προκύπτουν πέντε κανόνες, οι οποίοι αφορούν στις μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις και τους χαρακτήρες τους και οι οποίοι είναι οι εξής ακόλουθοι:

1. Ο αριθμός των μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων μιας ομάδας σημείου είναι ίσος με τον αριθμό των κλάσεων της ομάδας σημείου.
2. Το άθροισμα των τετραγώνων των διαστάσεων των μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων μιας ομάδας ισούται με την τάξη μιας ομάδας, δηλαδή:

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots = h \quad (\text{Π.10})$$

3. Το άθροισμα των τετραγώνων των χαρακτήρων σε οποιαδήποτε μη αναγωγήμη εκπροσώπηση ισούται με την τάξη της ομάδας σημείου, δηλαδή:

$$\sum_R [x_i(R)]^2 = h \quad (\text{Π.11})$$

4. Τα διανύσματα των οποίων οι συνιστώσες είναι οι χαρακτήρες δύο διαφορετικών μη αναγωγήμων εκπροσωπήσεων είναι ορθογώνια, δηλαδή:

$$\sum_R x_i(R)x_j(R) = 0, \text{ όταν } i \neq j \quad (\text{Π.12})$$

5. Σε δεδομένη εκπροσώπηση (αναγωγήμη ή μη αναγωγήμη) οι χαρακτήρες όλων των εκπροσωπήσεων των τελεστών συμμετρίας της ίδιας κλάσης είναι ίδιοι.

Η εκπροσώπηση μιας ομάδας σημείου εξαρτάται από το είδος της βάσης που χρησιμοποιείται, ορισμένες από τις οποίες οδηγούν σε αναγωγήμες, ενώ κάποιες άλλες σε μη αναγωγήμες εκπροσωπήσεις. Ωστόσο, υπάρχει μια ποσότητα, η οποία είναι ανεξάρτητη της βάσης και είναι δυνατόν να αποτελέσει εκπροσώπηση της ομάδας. Πρόκειται για τους χαρακτήρες των εκπροσωπήσεων, οι οποίοι εν τέλει είναι εκείνοι που χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή της θεωρίας των ομάδων. Οι χαρακτήρες αυτοί τοποθετούνται σε έναν πίνακα, γνωστός ως πίνακας χαρακτήρων της ομάδας σημείου.

Σε έναν τέτοιου είδους πίνακα διακρίνονται τέσσερις βασικές περιοχές, οι οποίες συμβολίζονται με λατινικά γράμματα, I, II, III και IV.

Περιοχή I: Η περιοχή I αποτελεί το κυριότερο μέρος του πίνακα και στην οποία αναγράφονται σε οριζόντιες γραμμές οι χαρακτήρες όλων των βασικών προτύπων συμμετρίας της ομάδας σημείου, τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε κλάση της ομάδας. Καθώς το πλήθος των βασικών προτύπων συμμετρίας (σειρών) είναι ίσο με το πλήθος των κλάσεων (στήλες), ο πίνακας είναι τετραγωνικός.

Περιοχή II: Τα σύμβολα τα οποία χρησιμοποιούνται στην περιοχή αυτή προτάθηκαν από τον R., S. Mulliken και δηλώνουν τους συμβολισμούς των βασικών προτύπων συμμετρίας- μη αναγωγήμων εκπροσωπήσεων.

- Πιο συγκεκριμένα, όλες οι μονοδιάστατες εκπροσωπήσεις (απλός εκφυλισμός) συμβολίζονται με το γράμμα A ή B (εξαρτάται από τη συμπεριφορά της συνάρτησης βάσης ως προς τον κύριο άξονα C_n , δηλαδή για συμμετρική συμπεριφορά $\chi(C_n) = +1 = A$, ενώ για αντισυμμετρική $\chi(C_n) = -1 = B$). Ταυτόχρονα, στις ομάδες σημείου C_1 , C_s και C_i , στις οποίες δεν υπάρχουν άξονες συμμετρίας, όλες οι μονοδιάστατες εκπροσωπήσεις χαρακτηρίζονται με το A. Στις ομάδες D_2 και D_{2h} (τρεις άξονες C_2 διαφορετικής κλάσης), οι μονοδιάστατες εκπροσωπήσεις για τις οποίες οι χαρακτήρες και των τριών διεργασιών C_2 είναι +1 χαρακτηρίζονται A, ενώ οι υπόλοιπες B. Όλες οι διδιάστατες (διπλός εκφυλισμός) με το γράμμα E και όλες οι τριδιάστατες (τριπλός εκφυλισμός), με το γράμμα T ή F (το γράμμα T χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονιακά προβλήματα, ενώ το F σε προβλήματα δονήσεων. Οι εκπροσωπήσεις E αρχίζουν να εμφανίζονται στις ομάδες που περιέχουν άξονα περιστροφής τάξης μεγαλύτερης του 2, γι' αυτό άλλωστε και οι ομάδες αυτές ονομάζονται συχνά εκφυλισμένες ομάδες (χαρακτήρες διάφορους του +1 ή -1).
- Οι ομάδες σημείου, στις οποίες υπάρχει κέντρο αναστροφής, τα σύμβολα των βασικών προτύπων συμμετρίας φέρουν και δείκτες τα γράμματα g(gerade= άρτιος) ή u(ungerade= περιττός). Οι δείκτες αυτοί επιδεικνύουν το χαρακτήρα ο οποίος αναφέρεται στη διεργασία της αναστροφής. Όταν ο πίνακας έχει θετικό σημείο (συμμετρική συμπεριφορά), χρησιμοποιείται ο δείκτης g, ενώ όταν έχει αρνητικό σημείο (αντισυμμετρική συμπεριφορά) χρησιμοποιείται ο δείκτης u.
- Οι ομάδες σημείου, οι οποίες περιέχουν άξονα $C_2 \perp C_n$ τα σύμβολα των βασικών προτύπων συμμετρίας φέρουν ως δείκτες τους αριθμούς 1 ή 2. Το 1 χρησιμοποιείται για συμμετρική συμπεριφορά ως προς τον άξονα C_2 , ενώ το 2 για αντισυμμετρική συμπεριφορά. Στις ομάδες σημείου που στερούνται άξονα $C_2 \perp C_n$, χρησιμοποιούνται και πάλι αυτοί οι αριθμητικοί δείκτες, αλλά ο καθορισμός τους πραγματοποιείται ως προς το επίπεδο σ_v . Το ίδιο συμβαίνει και στις ομάδες σημείου C_{nv} .
- Οι ομάδες σημείου οι οποίες περιέχουν επίπεδο σ_h και δεν περιέχουν κέντρο αναστροφής (C_{nh} και D_{nh} με n = περιττό) τα σύμβολα των βασικών προτύπων συμμετρίας φέρουν επίσης και απλό ή διπλό τόνο. Ο απλός τόνος (')

χρησιμοποιείται προκειμένου να δηλώσει συμμετρική συμπεριφορά ως προς τη διεργασία $\sigma_h[x (\sigma_h)= +1]$, ενώ ο διπλός τόνος (‘‘) για να δηλώσει αντισυμμετρική συμπεριφορά $[x (\sigma_h)= -1]$.

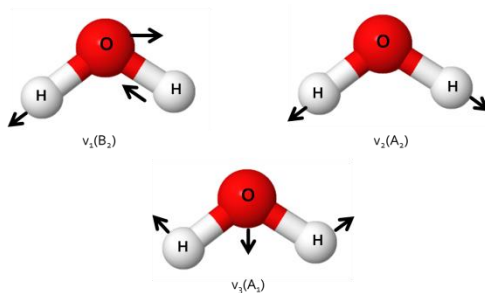
Περιοχή III: Στην περιοχή αυτή περιέχονται έξι σύμβολα, τα x , y , z και R_x , R_y , R_z . Τα πρώτα τρία αποτελούν τις καρτεσιανές συντεταγμένες, ενώ τα υπόλοιπα τις περιστροφές γύρω από τους άξονες των x , y , z , αντίστοιχα των καρτεσιανών συντεταγμένων. Αποτελούν συναρτήσεις βάσης η καθεμιά εκ των οποίων φέρει το βασικό πρότυπο συμμετρίας της σειράς των χαρακτήρων του πίνακα στον οποίο τοποθετούνται. Στις συναρτήσεις x , y , z ανήκουν τα τροχιακά p_x , p_y και p_z .

Περιοχή IV: σε αυτή την περιοχή περιέχονται τα τετράγωνα και τα δυαδικά γινόμενα των καρτεσιανών συντεταγμένων, τα οποία αποτελούν επίσης συναρτήσεις βάσης που φέρουν το αντίστοιχο βασικό πρότυπο συμμετρίας. Τέτοιου είδους συναρτήσεις είναι και τα ατομικά τροχιακά d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} .

Π.5. Εφαρμογές της Μοριακής Συμμετρίας στα φάσματα IR- Raman

Π.5.1 Συμμετρία και κανονικοί τρόποι δόνησης των μορίων – Κανόνες Επιλογής

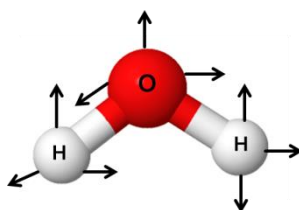
Κάθε μόριο εκτελεί κινήσεις σε όλες τις θερμοκρασίες, ακόμη και στο απόλυτο μηδέν, ενώ με τον όρο κινήσεις δόνησης αποσαφηνίστηκε προηγουμένως ότι εννοούνται οι κινήσεις εκείνες κατά τις οποίες οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων και οι εσωτερικές γωνίες του μορίου μεταβάλλονται περιοδικά, χωρίς ωστόσο να προκαλείται μεταφορά κέντρου μάζας του μορίου (μεταφορική κίνηση), αλλά ούτε και εισαγωγή στροφορμής στο μόριο (περιστροφική κίνηση). Εν ολίγοις οι εσωτερικές κινήσεις ενός δονούμενου μορίου είναι το αποτέλεσμα της υπέρθεσης απλών κινήσεων δόνησης, γνωστές και ως κανονικοί τρόποι δόνησης.



Εικόνα Π.14: Κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου του νερού (H_2O), το οποίο ανήκει στην ομάδα σημείου C_{2v}

Κάθε κανονικός τρόπος δόνησης του μορίου έχει τη δική του συχνότητα δόνησης, $\nu(\text{cm}^{-1})$ και δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες:

- Οι κανονικοί τρόποι δόνησης ενός μορίου αποτελούν βάσεις για μη αναγώγιμες εκπροσωπήσεις της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο. Ειδικότερα, κάθε κανονικός τρόπος δόνησης φέρει και ένα βασικό πρότυπο συμμετρίας.
- Οποιοδήποτε διάνυσμα το οποίο παριστάνει τη στιγμιαία μετατόπιση ενός ατόμου στο μόριο είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως η συνισταμένη τριών συστημάτων βάσης. Τέτοιου είδους διανύσματα βάσης ονομάζονται καρτεσιανές συντεταγμένες μετατόπισης ή καρτεσιανά διανύσματα μετατόπισης. Χρησιμοποιούνται εύκολα ως βάσεις για την αναγώγιμη εκπροσώπηση της ομάδας σημείου, αφού τα διανύσματα μετατόπισης των ατόμων δεν είναι γνωστά από την αρχή. [513]



Εικόνα Π.15: Καρτεσιανές συντεταγμένες μετατόπισης στο μόριο του νερού (H_2O)

Ένα μόριο έχει τόσους βαθμούς ελευθερίας όσοι είναι συνολικά οι βαθμοί ελευθερίας των μεμονωμένων του ατόμων. Κάθε άτομο έχει τρεις βαθμούς (που αντιστοιχούν σε καρτεσιανές συντεταγμένες x , y , z) απαραίτητους να περιγράψουν την θέση του μέσα σε ένα μόριο. Επομένως, ένα μόριο με N άτομα έχει $3N$ βαθμούς

ελευθερίας. Από τις $3N$ συντεταγμένες οι τρεις χρειάζονται για να καθορίσουν το κέντρο μάζας του μορίου και άλλες τρεις για τον καθορισμό της περιστροφικής του κίνησης. Επομένως, καθίσταται σαφές ότι οι βαθμοί ελευθερίας που απομένουν αφορούν στις κινήσεις δόνησης του μορίου. Εν ολίγοις, ο αριθμός των κανονικών τρόπων δόνησης του μορίου θα είναι $3N-6$. Σε μόρια τα οποία είναι γραμμικά οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας είναι $3N-5$, καθώς στα μόρια αυτά οι βαθμοί ελευθερίας των περιστροφικών κινήσεων είναι μόνο δύο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα γραμμικά μόρια έχουν τη δυνατότητα περιστροφής μόνο γύρω από δύο άξονες [513].

Προκειμένου να ευρεθεί η συμμετρία των κανονικών τρόπων δόνησης ενός μορίου, θα πρέπει αρχικά να ευρεθεί η αναγώγιμη εκπροσώπηση της ομάδας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο και στη συνέχεια να αναλυθεί σε άμεσο άθροισμα μη αναγώγιμων εκπροσωπήσεων. Ως βάση για την αναγώγιμη εκπροσώπηση χρησιμοποιούνται τα καρτεσιανά διανύσματα μετατόπισης και όχι καθαυτούς τους κανονικούς τρόπους δόνησης του μορίου.

Π.5.2. Θεμελιώδεις Μεταπτώσεις ενεργές στα φάσματα IR- Raman

Όπως έχει εκτενώς αναλυθεί και σε προηγούμενη παράγραφο, οι μεταπτώσεις με την επίδραση ακτινοβολίας των μορίων από μια κατάσταση δόνησης στην άλλη, δημιουργούν τα φάσματα δόνησης. Οι μεταπτώσεις των μορίων από τη βασική τους κατάσταση δόνησης στην πρώτη διεγερμένη ($0 \rightarrow 1$) είναι γνωστές ως θεμελιώδεις μεταπτώσεις του μορίου. Κάθε κανονικός τρόπος δόνησης ενός μορίου αντιστοιχεί σε μια θεμελιώδη μετάπτωση. Οι θεμελιώδεις μεταπτώσεις των μορίων είναι εκείνες οι οποίες δίνουν τις πιο έντονες απορροφήσεις στα φάσματα δόνησης και γι' αυτό το λόγο χρίζουν περεταίρω ενδιαφέροντος από κάθε άλλο είδος μετάπτωσης (αρμονικές, συνδυασμού κ.α.)

Όσον αφορά στη φασματοσκοπία υπερύθρου, μια θεμελιώδης μετάπτωση είναι ενεργή όταν ο κανονικός τρόπος δόνησης που υφίσταται τη μετάπτωση φέρει το ίδιο βασικό πρότυπο συμμετρίας με αυτό που φέρουν οι καρτεσιανές συντεταγμένες. Σε αντίθεση με τα φάσματα υπερύθρου, στα φάσματα Raman για να απορροφηθεί ακτινοβολία σε θεμελιώδη μετάπτωση, δεν είναι απαραίτητο η μετάπτωση να συνοδεύεται από μεταβολή διπολικής ροπής, αλλά από μεταβολή της επιδεκτικότητας πόλωσης του μορίου (Παράγραφος Π.2.2.). Αυτό καθιστά τα φάσματα Raman

ιδιαίτερος κατάλληλος για τη μελέτη συμμετρικών μορίων. Εξάλλου, για να είναι μια θεμελιώδης μετάπτωση ενεργή, θα πρέπει το ολοκλήρωμα της μεταβατικής επιδεκτικότητας πόλωσης να είναι διάφορο του μηδενός. Το ολοκλήρωμα μεταβατικής επιδεκτικότητας πόλωσης είναι ανάλογο με το ολοκλήρωμα μεταβατικής ροπής, μόνο που τη θέση του τελεστή μεταβατικής ροπής την κατέχει ο τανυστής επιδεκτικότητας πόλωσης (polarizability tensor) με συνιστώσες τις συναρτήσεις: x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz και x^2-y^2 . Έτσι, καθίσταται σαφές ότι μια θεμελιώδης μετάπτωση είναι ενεργή στα φάσματα Raman, όταν ο κανονικός τρόπος δόνησης που υφίσταται τη μετάπτωση φέρει το ίδιο βασικό πρότυπο συμμετρίας με αυτό που φέρουν οι συνιστώσες του τανυστή επιδεκτικότητας πόλωσης, δηλαδή οι συναρτήσεις x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz και x^2-y^2 .

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγώς περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγώς δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το O_2 , το H_2 κλπ, που δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, εξετάζονται με φασματοσκοπία Raman γιατί παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα αυτά αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον **κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού** που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές δονήσεις (αλλά όχι απαραίτητα όλες) μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR. Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου [515].

Π.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι μια μία καταστροφική- μη παρεμβατική μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης υλικών. Οι αρχές λειτουργίας της, όπως συμβαίνει και στην περίθλαση Ακτίνων – X (XRD), στηρίζεται στο νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Π.13})$$

Όπου:

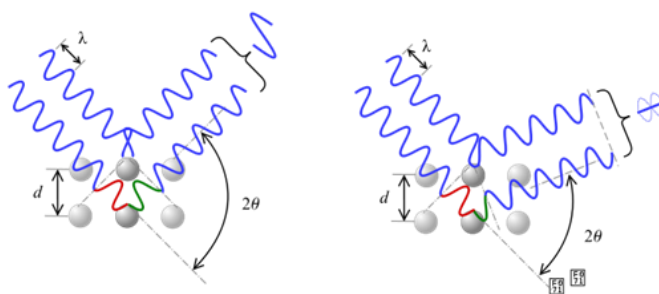
n = ακέραιος αριθμός

λ = μήκος κύματος ακτινών X

d = απόσταση δικτυωτών επιπέδων ενός κρυστάλλου

θ = γωνία περίθλασης

Η διαφορά στις δύο τεχνικές έγκειται στο γεγονός ότι στη μέθοδο XRD αναζητείται η δομή του δείγματος(d), ενώ στη μέθοδο XRF η σύσταση (λ) του δείγματος.



Εικόνα Π.16: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg, τη σχέση δηλαδή που συνδέει το μήκος κύματος λ των ακτίνων X με τη γωνία πρόσπτωσης θ πάνω στα διαδοχικά επίπεδα ενός κρυστάλλου μαζί με την απόσταση d μεταξύ τους [516].

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων τα οποία είναι δυνατόν να είναι στερεά, υπό τη μορφή σκόνης ή υγρά. Τα στερεά δείγματα μπορεί να είναι γυαλιά, κεραμικά, μέταλλα, πετρώματα ή άνθρακες, ενώ πλαστικά ή υγρά είναι δυνατόν να είναι πετρέλαιο, λάδι, διαλύματα, αίμα ή και κρασί. Παράλληλα, η XRF είναι η ιδανική μέθοδος για την ανάλυση αρχαιολογικών, ιστορικών και καλλιτεχνικών έργων, αφού είναι μη καταστρεπτική, πολυστοιχειακή

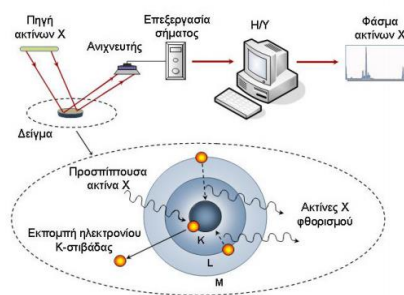
και ευαίσθητη. Γενικώς με την ανάλυση XRF μπορούν να μετρηθούν όλα τα στοιχεία του περιοδικού συστήματος, από το Be έως το U, σε ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις μερικών ppm (parts per million) έως μεγάλες. Τα όρια ανιχνευσιμότητάς της κυμαίνονται από 0,1 έως 10 ppm, ενώ ως μειονέκτημα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η αδυναμία διαχωρισμού δισθενούς (Fe^{2+}) και τρισθενούς (Fe^{3+}) σιδήρου, γεγονός που απασχολεί την εν λόγω διατριβή.

Η ανάλυση κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με την φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών- X είναι δυνατή εξαιτίας της συμπεριφοράς των ατόμων όταν αλληλεπιδρούν με ακτινοβολία ακτινών X. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία έχει διττό χαρακτήρα. Είναι δυνατόν να έχουν τις ιδιότητες των κυμάτων, να παρουσιάζουν δηλαδή τυπικά χαρακτηριστικά κυμάτων όπως η περίθλαση και η διάθλαση, αλλά είναι επίσης δυνατόν να έχουν τις ιδιότητες των σωματιδίων, να συγκρουστούν δηλαδή με άλλα σωματίδια και να αλληλεπιδράσουν με αυτά. Όταν ένα δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος, όπως είναι οι ακτίνες X, τότε τα άτομα του δείγματος διεγείρονται. Εάν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετή, τότε ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα απελευθερώνεται και τη θέση του λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα. Η μετάπτωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων.

Το δείγμα, λοιπόν, ακτινοβολείται από μια δέσμη ακτινών X, γνωστή και ως προσπίπτουσα δέσμη που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X. Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα άλλο μέρος της απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού (φθορίζουσα ακτινοβολία). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτινών X χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που εξετάζονται στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτινών X.

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι μια τεχνική ανάλυσης ολικού δείγματος (bulk analysis). Το βάθος του δείγματος που αναλύεται κυμαίνεται από λιγότερο από

1 mm έως 1 cm ανάλογα με την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X και τη σύσταση του δείγματος.



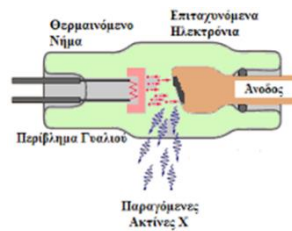
Εικόνα Π.17: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [517].

Τέλος, το δείγμα το οποίο πρόκειται να αναλυθεί θα πρέπει να είναι αρχικά αντιπροσωπευτικό του υλικού που χρειάζεται ανάλυση, ομογενές, με επίπεδη και λεία επιφάνεια, χωρίς ανωμαλίες. Τα δείγματα τα οποία αναλύονται έχουν τη μορφή δίσκων με διάμετρο που κυμαίνεται από 20 έως 50 mm, ενώ το πάχος του δείγματος θα πρέπει να είναι τόσο ώστε να απορροφάται όλη η προσπίπτουσα δέσμη.

Π.7 Περίθλαση Ακτίνων – X (XRD)

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η περίθλαση ακτίνων X στηρίζει τις αρχές της στο νόμο του W.L.Bragg, ο οποίος υποστήριξε ότι η περίθλαση συμβαίνει μόνο όταν η απόσταση ανάμεσα στα περιθλώμενα κύματα από διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Οι ακτίνες X (Röntgen 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \sim 10^{-11}$ – 10^{-9} m και παράγονται όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας προσπέσει σε έναν μεταλλικό στόχο όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα Π.18. Αναπαράσταση δέσμης ηλεκτρονίων κατά την περίθλαση ακτίνων-X

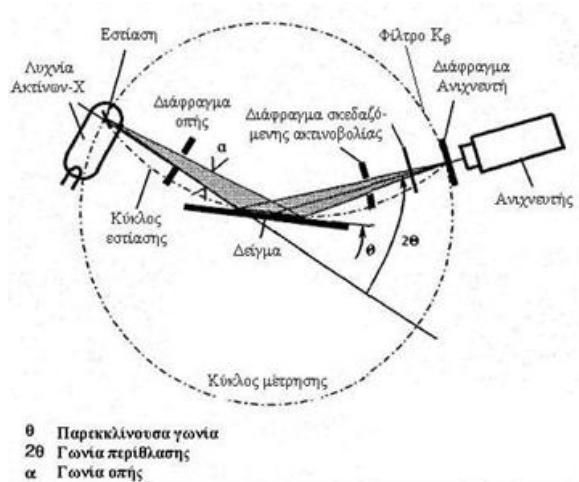
Η επιβράδυνση της δέσμης κατά την συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας πεδήσεως (Bremsstrahlung) στο οποίο κυριαρχούν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με την μορφή ακτινοβολίας.

Το 1923 ο Max von Laue πρότεινε ότι το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες -X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Ένας ιδανικός κρύσταλλος αποτελείται από άτομα τα οποία είναι διευθετημένα στις τρεις διαστάσεις του χώρου κατά ένα κανονικό και επαναλαμβανόμενο τρόπο ορίζοντας κρυσταλλικά επίπεδα που χαρακτηρίζονται από τους δείκτες Miller (hkl). Καθώς η δέσμη των ακτίνων -X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια, ένα μέρος αυτής σκεδάζεται από τα άτομα που βρίσκονται επίπεδο της κρυσταλλικής επιφάνειας και ένα σημαντικό μέρος απορροφάται από τον κρύσταλλο[518],[519].

Η περίθλαση ακτίνων-X από μία ύαλο δεν διαφέρει από αυτήν σε έναν κρύσταλλο. Μέσα σε ένα περιθλασίμετρο, οι ακτίνες προσπίπτουν στο δείγμα υπό γωνία θ και περιθλώνται υπό γωνία 2θ σε σχέση με την αρχική κατεύθυνση πρόσπτωσης. Οι εντάσεις των περιθλώντων ακτίνων καταγράφονται σε συνάρτηση αυτής της γωνίας 2θ .

Στην Εικόνα 3.18 παρουσιάζονται τα βασικά μέρη ενός περιθλασίμετρου όπου ένας ανιχνευτής (Geiger counter) που είναι συνδεδεμένος με καταγραφικό περιστρέφεται σταθερά γύρω από το δείγμα καλύπτοντας όλο το εύρος των γωνιών

20. Η μέθοδος αυτή (diffractometry) δίνει τη δυνατότητα καταγραφής του διαμορφώματος περίθλασης ως ένα σύνολο κορυφών (peaks). Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί στην ανάκλαση από συγκεκριμένη ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων και βρίσκεται ως προς τον άξονα x σε μια ορισμένη γωνία Bragg, θ . Από το διάγραμμα που προκύπτει είναι εύκολο να προσδιοριστούν οι θέσεις αλλά και οι εντάσεις των διαφόρων ανακλάσεων, γεγονός το οποίο διευκολύνει και τις εντάσεις των διαφόρων ανακλάσεων, άρα και την κρυσταλλογραφική ανάλυση του δείγματος.



Εικόνα Π.19: Αρχή λειτουργίας περιθλασίμετρου ακτίνων- X

Π.8. Φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe

Η φασματοσκοπία Mössbauer αποτελεί μια τεχνική, η οποία εξετάζει το φαινόμενο του συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις. Καταγράφει, δηλαδή την ένταση της απορρόφησης ακτινοβολίας γ - από έναν πυρήνα ως προς την ενέργεια του πυρήνα αυτού. Πιο συγκεκριμένα, όταν οι πυρήνες εκπομπής και απορρόφησης βρίσκονται πακτωμένοι μέσα σε ένα κρυσταλλικό στερεό, τότε σημαντικό ποσοστό των ακτίνων- γ εκπέμπεται χωρίς ανάκρουση.

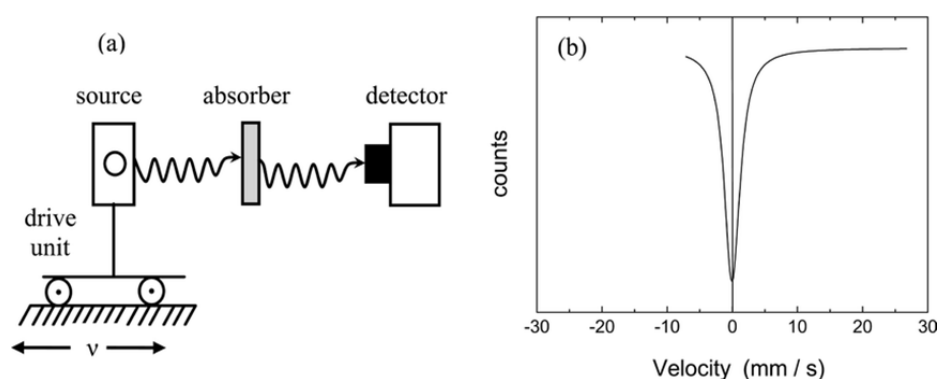
Μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer μπορούν να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις του πυρήνα με το ατομικό και κρυσταλλικό περιβάλλον του και να εξαχθούν πληροφορίες για την κατάστασή στην οποία βρίσκεται, όπως το σθένος και η κρυσταλλική διεύθυνση. Οι παράμετροι οι οποίοι μπορούν να εξαχθούν από την φασματοσκοπία Mössbauer και να εξάγουν απαραίτητες πληροφορίες είναι οι εξής ακόλουθες:

- χημική ισομερής μετατόπιση δ , η οποία είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s-ηλεκτρόνια του ατόμου. Από τον υπολογισμό της ισομερούς μετατόπισης εξάγονται πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται, για παράδειγμα το σθένος του ατόμου στο οποίο συμμετέχει.
- τετραπολικός διαχωρισμός ΔΕQ, από τον οποία λαμβάνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης στην οποία συμμετέχει το άτομο Mössbauer.
- εσωτερικό μαγνητικό πεδίο H. Η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση μετράται πειραματικά ως το μαγνητικό πεδίο H του πυρήνα και προσδίδει πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού που συμμετέχει ο πυρήνας Mössbauer.
- το μέγεθος των γραμμών συντονισμού, ή το πλάτος τους στο μισό ύψος Γ ,
- η εξάρτηση των πιο πάνω από τη θερμοκρασία και την πίεση,
- η επίδραση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου στο υπό μελέτη δείγμα-απορροφητής στο φάσμα.

Ο πυρήνας που μελετάται περισσότερο στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι αυτός του ^{57}Fe , αλλά και οι πυρήνες του Sn και του Eu [191]. Οι ενέργειες των ακτίνων-γ που απαιτούνται για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer είναι συνήθως <100 KeV.

Στη γεωμετρία μετάδοσης του πειράματος Mössbauer, ένα δείγμα εκτίθεται σε μία πηγή ακτίνων γ και ένας ανιχνευτής μετρά την ένταση της μεταδιδόμενης δέσμης μέσω του δείγματος. Αυτή η τεχνική επιτυγχάνεται μετακινώντας την πηγή σε σχέση με τον απορροφητή σε μεταβαλλόμενη ταχύτητα. Με αυτό τον τρόπο, η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτινών γ μετατοπίζεται λόγω του φαινομένου Doppler, προκειμένου να υπάρξει συντονισμός μεταξύ της πηγής και του απορροφητή. Ως εκ τούτου, η ενέργεια αυξάνεται εάν η πηγή κινείται προς τον απορροφητή και μειώνεται όταν απομακρύνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μέτρηση της μετατόπισης και διάσπασης των επιπέδων πυρηνικής ενέργειας με ταχύτητες της τάξεως των mm / s. Τα προκύπτοντα φάσματα Mössbauer αποτελούν μια γραφική παράσταση της έντασης μετάδοσης ακτίνων γ ως συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής η οποία μπορεί να μετατραπεί σε ενεργειακή μετατόπιση. Μια βασική διάταξη για ένα πείραμα

Mössbauer στη γεωμετρία μετάδοσης και ένα τυπικό φάσμα παρουσιάζονται στην εικόνα Π. 20 (a) και στην εικόνα Π.20 (b) αντίστοιχα [520].



Εικόνα Π.20: α) Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Mössbauer και **β)** Τυπικό φάσμα Mössbauer.

Η φασματοσκοπία Mössbauer διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα. Αφενός είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος και αφετέρου ανιχνεύει μικροσκοπικά τη στερεά κατάσταση, σε ατομικές διαστάσεις και όχι σε όλο το υλικό, παρουσιάζοντας το άθροισμα του περιβάλλοντος των επιμέρους ισοτόπων και όχι τον μέσο όρο του υλικού. Ωστόσο, το σημαντικότερο πλεονέκτημά της είναι ότι αποτελεί εξειδικευμένη τεχνική για το σίδηρο, πολύ πιο ευαίσθητη από την περίθλαση ακτίνων X. Τα κοινά οξείδια του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης και ο αιματίτης είναι άμσα διακριτά σε κρυσταλλικά ή και άμορφα υλικά. Μάλιστα, είναι δυνατόν να παράσχει πληροφορίες ακόμη και εάν τα ποσοστά του σιδήρου σε ένα υλικό είναι της τάξης του 0,5 wt.%

Το φαινόμενο Mössbauer, ανακαλύφθηκε το 1958 από τον R.L. Mössbauer, ο οποίος τιμήθηκε με νόμπελ φυσικής για την προσφορά του αυτή το 1961.

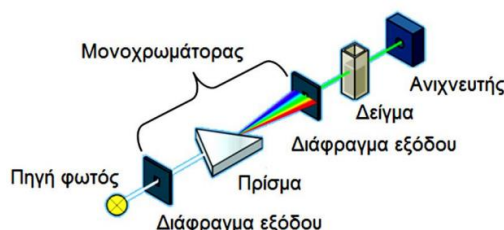
Π.9 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis)

Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα των μορίων και των ιόντων συνδέονται με τις μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών μόνο ορισμένων ατομικών ειδών ή ομάδων ατόμων μέσα στο μόριο και δε χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο. Αντιθέτως, η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπέρυθη περιοχή, με ενέργεια ~ 5 kcal/mole, είναι αρκετή για να διεγείρει το προς εξέταση μόριο, ώστε να υποστεί μεταβολές δόνησης και περιστροφής, οι οποίες αναφέρονται στην όλη δομική ενότητα. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή, με

ενέργεια ~ 100 kcal/mole, συνδέεται με πολύ μεγαλύτερες ενέργειες, οι οποίες προκαλούν ηλεκτρονιακές, δόνησης και περιστροφής μεταβολές. Με δεδομένο ότι ο τέλειος διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι εφικτός, η ολική μορφή των ταινιών αυτών είναι ευρεία. Στο υπεριώδες διακρίνονται δύο περιοχές: - το εγγύς υπεριώδες (400-900 nm) και το άπω υπεριώδες (190- 100 nm). Ωστόσο, η συνήθης οργάνολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, καθώς η απορρόφηση από το διοξείδιο του πυριτίου (οπτικά εξαρτήματα και κυψελίδες) και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο κάτω από τα 190 nm δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

Οι ομάδες ατόμων οι οποίες είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες είναι κοινώς γνωστές ως χρωμοφόρες ομάδες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολλές ακόρεστες ομάδες και ετεροάτομα που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια και οι οποίες είναι έντονα χρωμοφόρες, αποτελώντας το κύριο αντικείμενο της δομικής μελέτης.

Σε ένα σύγχρονο φασματοόμετρο UV-vis η πηγή ακτινοβολίας αποτελείται από μία λάμπα δευτερίου για το υπεριώδες και μία λάμπα νήματος βολφραμίου για το ορατό. Η ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος και στη συνέχεια διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα (χρησιμοποιείται για τη μέτρηση διαλυμάτων) που περιέχει το προς μέτρηση δείγμα (διάλυμα της ουσίας στο διαλύτη) και η δεύτερη μέσα από μια ίδια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά.

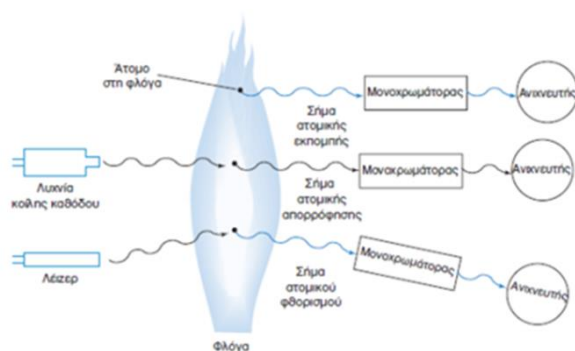


Εικόνα Π.21: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου UV-Vis [521].

Π.10. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι μια από τις τεχνικές της ατομικής φασματομετρίας, δηλαδή μια ομάδα τεχνικών οι οποίες βασίζονται στην

αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ατομοποίηση, είναι στην ουσία η μετατροπή στοιχείων του δείγματος σε άτομα στην αεριώδη κατάσταση και πραγματοποιείται με τη βοήθεια θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ατομική φασματομετρία διακρίνεται σε Φασματομετρία Εκπομπής, μέτρηση δηλαδή της ακτινοβολίας εκπεμπόμενης από άτομα τα οποία βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, την ατομική φθοροσιμετρία, δηλαδή τη μέτρηση φθορισμού από άτομα τα οποία έχουν διεγερθεί με κατάλληλη πηγή ακτινοβολίας και στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, η οποία και αποτελεί το ζητούμενο για την εν λόγω ενότητα.



Εικόνα Π.22: Τύποι ατομικής φασματοσκοπίας: Εκπομπή (πάνω): Προέρχεται από θερμικά διεγερμένες καταστάσεις, Απορρόφηση (μέση): οξείες γραμμές απορροφώνται από λυχνία κοίλης καθόδου και Φθορισμός (κάτω), προέρχεται από απορρόφηση ακτινοβολίας λέιζερ.

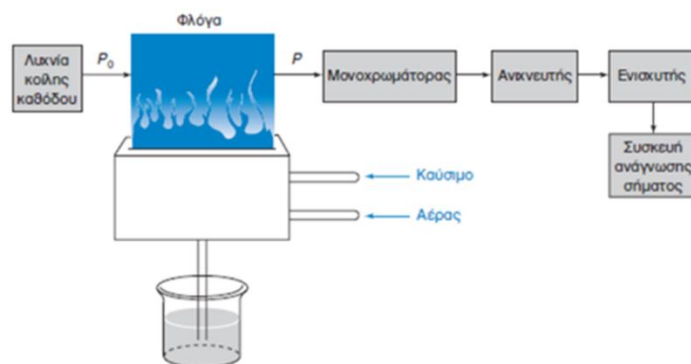
Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι η μέτρηση απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από άτομα στοιχείου που βρίσκονται στη βασική κατάσταση. Είναι δυνατόν να διακριθεί σε Φλογοφασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΦΑΑ ή ΑΑΣ), η οποία περιλαμβάνει την Ατομοποίηση προσδιοριζόμενου στοιχείου σε φλόγα ελεγχόμενης θερμοκρασίας και σε Άφλογο Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΑΦΦΑ), η οποία περιλαμβάνει την ατομοποίηση προσδιοριζόμενου στοιχείου σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο.

Η φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης αποτελεί μια ποσοτική μέθοδο, η οποία εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό περίπου εβδομήντα στοιχείων-κυρίως μετάλλων και αμετάλλων. Προτάθηκε ως αναλυτική μέθοδος για πρώτη φορά το 1955 στην Αυστραλία από τον Walsh και τους συνεργάτες του, ενώ η πρώτη παρατήρηση ατομικής απορρόφησης είχε γίνει το 1860 από τον Kirchhoff που

παρατήρησε την παρουσία πολλών στοιχείων στην ηλιακή ατμόσφαιρα από τις γραμμές απορρόφησης.

Στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγα χρησιμοποιείται λύχνος προανάμιξης (εικόνα Π.22) στον οποίο το δείγμα, το οξειδωτικό και το καύσιμο αέριο, αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στην φλόγα.

Το υγρό δείγμα αναρροφάται στον ψεκαστήρα με ταχεία ροή οξειδωτικού όπου μετατρέπεται σε λεπτής υφής νέφος το οποίο πριν την εισαγωγή του στη φλόγα διέρχεται από έναν μετατροπέα ο οποίος το διασπά σε ακόμη μικρότερα σταγονίδια. Επειδή το μέγεθος των σταγονιδίων είναι κρίσιμο στην φάση της μέτρησης, τελικά μόνο τα μικρά σταγονίδια κατευθύνονται στη φλόγα, ενώ τα μεγαλύτερα επανασυλλέγονται και απομακρύνονται σε κατάλληλη αποχέτευση. Όταν τα σταγονίδια εισέρχονται στη φλόγα εξατμίζεται ο διαλύτης και πραγματοποιείται ατομοποίηση των στοιχείων τα οποία τότε μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολία με χαρακτηριστικό μήκος κύματος για κάθε στοιχείο. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ατμοποίησης του δείγματος είναι ένας συνδυασμός ακετυλενίου- αέρα, ενώ η θερμοκρασία της φλόγας εξαρτάται από το είδος του καυσίμου και του οξειδωτικού. Στην περίπτωση του ακετυλενίου- αέρα, η θερμοκρασία είναι περίπου 2250 °C [522].



Εικόνα Π.23: Πείραμα ατομικής απορρόφησης

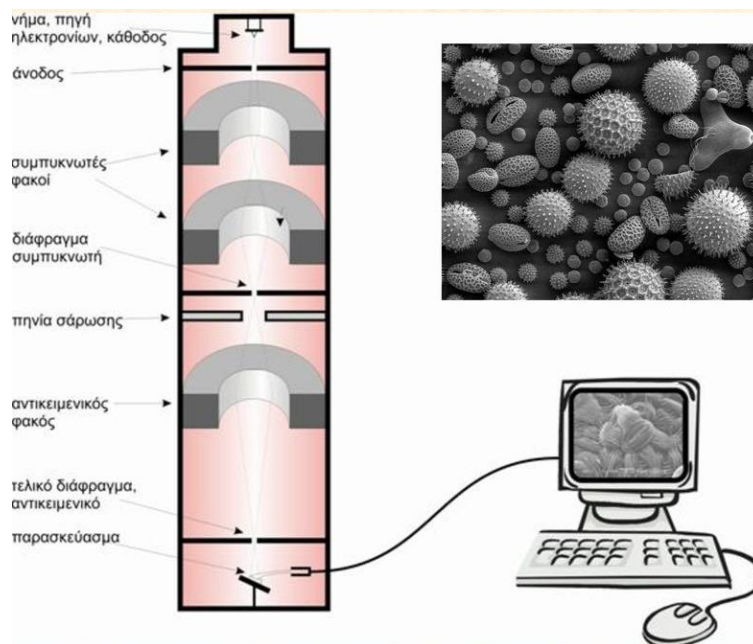
Π.11 . Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης λαμβάνονται πληροφορίες για τη μορφολογία και τοπογραφία της επιφάνειας των στερεών. Πρόκειται για τεχνική μικροσκοπίας με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα σε σύγκριση με την οπτική μικροσκοπία γιατί χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η μεγέθυνση

του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 100 έως 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα. Επιπλέον το μικροσκόπιο συνήθως είναι εφοδιασμένο με ένα σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων. Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε μεγάλο εύρος, από την βιοϊατρική έρευνα μέχρι την μελέτη υλικών.

Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κατά την εξέταση του δείγματος γίνεται παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του από μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται από το δείγμα δίνουν τις πληροφορίες για τη μορφολογία του. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται από την επιφάνεια οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έτσι λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας και αποθηκεύεται στον υπολογιστή όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα[523].

Η όλη διάταξη του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περικλείεται από έναν θάλαμο κενού. Αρχικά, παράγεται δέσμη ηλεκτρονίων με έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων και η δέσμη αυτή, στη συνέχεια επιταχύνεται μέσω μιας ανόδου κι έπειτα συγκεντρώνεται και κατευθύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια φακών και μαγνητικών πεδίων. Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που προκύπτουν ανιχνεύονται με τη βοήθεια ανιχνευτών, μετατρέπονται σε σήματα και στέλνονται σε οθόνη παρόμοια με αυτή της τηλεόρασης όπου παράγεται η εικόνα.



Εικόνα Π.24: Διάταξη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

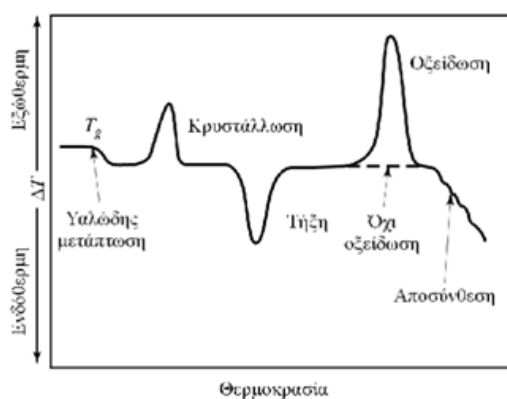
Π.12 Θερμικές αναλύσεις (DTA/TG)

Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης μελετούν την συμπεριφορά ενός υλικού όταν αυτό υποβάλλεται σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Πρόκειται για τεχνικές με τις οποίες μετράται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασής της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν αυτή μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος, το οποίο ονομάζεται θερμογράφημα και είναι χαρακτηριστικό του κάθε υλικού.

Στη διαφορική θερμική ανάλυση προγραμματίζεται η μεταβολή θερμοκρασίας και η διαφορά αυτής ανάμεσα στο δείγμα και σε ένα υλικό αναφοράς- μια αδρανής ουσία- είναι το ζητούμενο. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται σε κυψελίδες από πλατίνα, οι οποίες τοποθετούνται στη συνέχεια σε δύο θερμοζεύγη, εντός ενός ηλεκτρικά θερμαινόμενου θαλάμου. Το όργανο καταγράφει την διαφορά ΔT ($T_{\text{υλικού αναφοράς}} - T_{\text{δείγματος}}$) και την παρουσιάζει σε θερμογράφημα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος (TS). Οι κορυφές του διαγράμματος αυτού αντιστοιχούν σε φυσικές ή χημικές μεταβολές του υλικού κατά την θέρμανσή του και η κατεύθυνση των κορυφών αυτών εξαρτάται από το αν η μεταβολή είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. Όσον αφορά στις υάλους συγκεκριμένα, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί

η υαλώδης μετάπτωση, η κρυστάλλωση και η τήξη μίας υάλου. Ακόμη, είναι δυνατόν να γίνει και ελεγχόμενη ψύξη, με αποτέλεσμα να μπορούν να γίνουν λεπτομερείς μελέτες της εξάρτησης της T_g από το ρυθμό ψύξης και τη θερμική προϊστορία μίας υάλου.

Από την άλλη, στη διαφορική θερμική σταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος καθώς η θερμοκρασία του αυξάνεται. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται συνήθως γραμμικά με το χρόνο, σε αδρανή ή μη ατμόσφαιρα[524].



Εικόνα Π.25: Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης υάλου στο οποίο παρατηρούνται τα φαινόμενα: υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση, τήξη.

BIBΛIOΓPAΦIA

- [1] R. K. Brow, “Review: the structure of simple phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263–264, pp. 1–28, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00620-1.
- [2] S. T. S. Reis, D. L. A. Faria, J. R. Martinelli, W. M. W. Pontuschka, D. E. Day, and C. S. M. Partiti, “Structural features of lead iron phosphate glasses,” *J. Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, vol. 304, no. 1–3, pp. 188–194, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0022-3093(02)01021-9.
- [3] H. Hosono and Y. Abe, “Silver ion selective porous lithium titanium phosphate glass-ceramics cation exchanger and its application to bacteriostatic materials,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, no. 11, pp. 1157–1162, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90185-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90185-6).
- [4] A. Moguš-Milanković, A. Santic, L. Pavic, and K. Sklepić, “Iron Phosphate Glass-ceramics,” *Croat. Chem. Acta*, vol. 88, 2016, doi: 10.5562/cca2759.
- [5] W. Lutze and R. C. Ewing, *Radioactive waste forms for the future*. Amsterdam: North-Holland, 1988.
- [6] T. Jermoumi, M. Hafid, N. Niegisch, M. Mennig, A. Sabir, and N. Toreis, “Properties of $(0.5-x)\text{Zn}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-0.5\text{P}_2\text{O}_5$ glasses,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 37, no. 1, pp. 49–57, 2002.
- [7] E. J. Friebele, L. K. Wilson, A. W. Dozier, and D. L. Kinser, “Antiferromagnetism in an oxide semiconducting glass,” *Phys. status solidi*, vol. 45, no. 1, pp. 323–331, 1971, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220450137>.
- [8] M. Sayer and A. Mansingh, “Transport Properties of Semiconducting Phosphate Glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4629–4643, Dec. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.6.4629.
- [9] T. Honma, T. Togashi, N. Ito, and T. Komatsu, “Fabrication of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ Glass-Ceramics for Sodium Ion Battery,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 120, pp. 344–346, 2012, doi: 10.2109/jcersj2.120.344.
- [10] T. Honma, K. Nagamine, and T. Komatsu, “Fabrication of olivine-type $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ crystals via the glass–ceramic route and their lithium ion battery performance,” *Ceram. Int.*, vol. 36, pp. 1137–1141, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.10.003.
- [11] T. Komatsu, “Design and control of crystallization in oxide glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 428, pp. 156–175, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.017.
- [12] I. Ahmed, C. A. Collins, M. P. Lewis, I. Olsen, and J. C. Knowles, “Processing, characterisation and biocompatibility of iron-phosphate glass fibres for tissue engineering,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 16, pp. 3223–3232,

- Jul. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.013.
- [13] I. Ahmed *et al.*, “Composites for bone repair: phosphate glass fibre reinforced PLA with varying fibre architecture,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 22, no. 8, pp. 1825–1834, Aug. 2011, doi: 10.1007/s10856-011-4361-0.
 - [14] R. K. Brow, C. W. Kim, and S. T. Reis, “Iron polyphosphate glasses for waste immobilization,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 4–14, 2020, doi: 10.1111/ijag.13565.
 - [15] S. Varitis *et al.*, “Vitrification of incinerated tannery sludge in silicate matrices for chromium stabilization,” *Waste Manag.*, vol. 59, pp. 237–246, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.011>.
 - [16] V. Gopalakannan, S. Periyasamy, and N. Viswanathan, “Synthesis of assorted metal ions anchored alginate bentonite biocomposites for Cr(VI) sorption,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 151, pp. 1100–1109, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.030>.
 - [17] V. Gopalakannan and N. Viswanathan, “Development of Nano-Hydroxyapatite Embedded Gelatin Biocomposite for Effective Chromium(VI) Removal,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 50, pp. 12561–12569, Dec. 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01224.
 - [18] T. Basegio, A. P. Beck Leão, A. M. Bernardes, and C. P. Bergmann, “Vitrification: An alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1, pp. 604–611, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.045>.
 - [19] P. A. Bingham, R. J. Hand, O. M. Hannant, S. D. Forder, and S. H. Kilcoyne, “Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 28, pp. 1526–1538, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.03.008>.
 - [20] T.M. Basegio, “Imobilização do Ion Cromo de Cinzas da Incinerac, ão de Serragem de Couro em Corpos Cerâmicos Vitrificados,” Brasil, 2004.
 - [21] A. Cassano, E. Drioli, and R. Molinari, “Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes,” *Desalination*, vol. 113, no. 2, pp. 251–261, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(97\)00137-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(97)00137-9).
 - [22] A. Cassano, R. Molinari, and E. Drioli, “Saving of water and chemicals in tanning industry by membrane processes,” *Water Sci. Technol.*, vol. 40, no. 4, pp. 443–450, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00528-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00528-4).
 - [23] C. M. Jantzen, “Systems approach to nuclear waste glass development,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 84, no. 1, pp. 215–225, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90780-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90780-5).
 - [24] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, and R. N. J. Taylor, “The immobilization of high

- level radioactive wastes using ceramics and glasses,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 22, pp. 5851–5887, 1997, doi: 10.1023/A:1018646507438.
- [25] D. E. Ray and C. S. Ray, “A Review of Iron Phosphate Glasses and Recommendations for Vitrifying Hanford Waste,” United States, 2013. doi: 10.2172/1130550.
- [26] D. E. Day, C. S. Ray, and C.-W. Kim, “Iron Phosphate Glasses: An Alternative for Vitrifying Certain Nuclear Wastes,” United States, 2004. doi: 10.2172/835729.
- [27] M. Karabulut *et al.*, “Local environment of iron and uranium ions in vitrified iron phosphate glasses studied by Fe K and U LIII-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 9, pp. 1972–1984, 2000, doi: DOI: 10.1557/JMR.2000.0284.
- [28] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, and G. Scarinci, “Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 225–239, 2003, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2003.08.002>.
- [29] D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray, and P. Hrma, “Chemically durable iron phosphate glass wasteforms,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 241, no. 1, pp. 1–12, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00759-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00759-5).
- [30] G. K. Marasinghe *et al.*, “Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263–264, pp. 146–154, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00631-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00631-6).
- [31] D. E. Day, C. S. Ray, C.-W. Kim, and D. Zhu, “IRON PHOSPHATE GLASSES: AN ALTERNATIVE FOR VITRIFYING CERTAIN NUCLEAR WASTES,” United States, 2003. doi: 10.2172/834748.
- [32] W. Huang, D. Day, C. Ray, C. W. Kim, and A. Mogus-Milankovic, “Vitrification of high chrome oxide nuclear waste in iron phosphate glasses,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 70, 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.01.021.
- [33] C. . S. Ray, X. Fang, M. Karabulut, G. . K. Marasinghe, and D. . E. Day, “Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 249, no. 1, pp. 1–16, Jul. 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00304-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00304-X).
- [34] D. D. Day, “an Alternative Host Matrix Based on Iron Phosphate Glasses for the Vitrification of Specialized Waste Forms,” *Environ. Manag. Sci. Progr.*, pp. 1–36, 2000, [Online]. Available: <http://www.osti.gov/servlets/purl/13670-znFFup/webviewable/%0Ahttp://www.osti.gov/servlets/purl/827407/>.
- [35] S. Ballesteros, B. Rincón-Mora, M. M. Jordán, and J. M. Rincón, “Vitrification of a sodium chromate waste and mechanical properties of a final glass-ceramic,” *Mater. Lett. X*, vol. 4, p. 100025, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2019.100025>.

- [36] L. Barbieri, A. Bonamartini, and I. Lancellotti, "ChemInform Abstract: Alkaline and Alkaline-Earth Silicate Glasses and Glass-Ceramics from Municipal and Industrial Wastes.," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, pp. 2477–2483, 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00124-2.
- [37] R. D. Rawlings, J. M. Rincón López, and M. Romero, "Development of a new glass–ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration." Elsevier, 1999, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10261/6377>.
- [38] M. Pelino, A. Karamanov, P. Piscella, S. Crisucci, and D. Zonetti, "Vitrification of electric arc furnace dusts," *Waste Manag.*, vol. 22, no. 8, p. 945–949, 2002, doi: 10.1016/s0956-053x(02)00080-6.
- [39] M. Ferraris *et al.*, "Glass matrix composites from solid waste materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 4, pp. 453–460, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00236-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00236-3).
- [40] S. Ballesteros, "Síntesis y caracterización de residuos con alto contenido en Cr (VI) a través de un método de vitrificación propuesto para la obtención de materiales vitro-cerámicos inertes," Coahuila, México, 2014.
- [41] P. A. Bingham and R. J. Hand, "Vitrification of toxic wastes: a brief review," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 105, no. 1, pp. 21–31, 2006, doi: 10.1179/174367606X81687.
- [42] B. G. Alhogbi, "濟無No Title No Title," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 21–25, 2017, [Online]. Available: <http://www.elsevier.com/locate/scp>.
- [43] Department for Environment Food & Rural Affairs (DEFRA), "Environmental Permitting Guidance: The Landfill Directive. For the Environmental Permitting (England and Wales). Regulations 2010 [online]," no. March, pp. 1–100, 2010, [Online]. Available: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/69347/pb13563-landfill-directive-100322.pdf [Accessed 4 June 2016].
- [44] S. Ballesteros, J. M. Rincón, B. Rincón-Mora, and M. M. Jordán, "Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium," *J. Geochemical Explor.*, vol. 174, pp. 132–139, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.011>.
- [45] A. El Nemr, "Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: kinetic and isotherm studies.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 132–141, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.093.
- [46] N. Daneshvar, D. Salari, and S. Aber, "Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 94, no. 1, pp. 49–61, Sep. 2002, doi: 10.1016/s0304-3894(02)00054-7.
- [47] M. Costa, "Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water.," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 188, no. 1, pp. 1–5, Apr. 2003, doi: 10.1016/s0041-008x(03)00011-5.

- [48] Y. Aydın and N. Aksoy, “Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 151, pp. 188–194, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.02.010.
- [49] S. R. Chowdhury and E. K. Yanful, “Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal,” *J. Environ. Manage.*, vol. 91, no. 11, p. 2238–2247, 2010, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.06.003.
- [50] E. D. Goldberg, “Chromium in the natural and human environments,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, no. 4, p. 945, 1989, doi: 10.1016/0016-7037(89)90041-0.
- [51] G. Asgari, A. R. Rahmani, J. Faradmal, and A. M. Seid Mohammadi, “Kinetic and isotherm of hexavalent chromium adsorption onto nano hydroxyapatite,” *J. Res. Health Sci.*, vol. 12, no. 1, pp. 45–53, 2012.
- [52] V. Gopalakannan, S. Periyasamy, and N. Viswanathan, “Fabrication of magnetic particles reinforced nano-hydroxyapatite/gelatin composite for selective Cr(vi) removal from water,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 783–794, 2018, doi: 10.1039/C8EW00027A.
- [53] C. D. Palmer and P. R. Wittbrodt, “Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 92, pp. 25–40, May 1991, doi: 10.1289/ehp.919225.
- [54] V. K. Gupta, A. Rastogi, and A. Nayak, “Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 342, no. 1, pp. 135–141, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2009.09.065.
- [55] D. Nityanandi and C. V Subbhuraam, “Kinetics and thermodynamic of adsorption of chromium(VI) from aqueous solution using puresorbe,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2, pp. 876–882, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.049>.
- [56] D. Mohan and C. U. J. Pittman, “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 762–811, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.060.
- [57] M. K. Dinker and P. S. Kulkarni, “Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 9, pp. 2521–2540, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.jced.5b00292.
- [58] C. Pan, L. D. Troyer, J. G. Catalano, and D. E. Giammar, “Dynamics of Chromium(VI) Removal from Drinking Water by Iron Electrocoagulation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 24, pp. 13502–13510, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b03637.
- [59] J.-H. Chen, K.-C. Hsu, and Y.-M. Chang, “Surface Modification of Hydrophobic Resin with Tricaprylmethylammonium Chloride for the Removal of Trace Hexavalent Chromium,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 33, pp.

11685–11694, Aug. 2013, doi: 10.1021/ie401233r.

- [60] I. D. Harry, B. Saha, and I. W. Cumming, “Effect of Electrochemical Reduction and Oxidation of a Viscose Rayon Based Activated Carbon Cloth for Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 17, pp. 6734–6741, Sep. 2008, doi: 10.1021/ie0711933.
- [61] J. M.S., V. Nayak, M. Padaki, R. G. Balakrishna, and K. Soontarapa, “Eco-friendly membrane process and product development for complete elimination of chromium toxicity in wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 332, pp. 112–123, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.009>.
- [62] Y. Xing, X. Chen, and D. Wang, “Electrically Regenerated Ion Exchange for Removal and Recovery of Cr(VI) from Wastewater,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 4, pp. 1439–1443, Feb. 2007, doi: 10.1021/es061499l.
- [63] J. Preethi and S. Meenakshi, “Fabrication of La³⁺ Impregnated Chitosan/ β -Cyclodextrin Biopolymeric Materials for Effective Utilization of Chromate and Fluoride Adsorption in Single Systems,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, no. 3, pp. 723–731, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00889.
- [64] G. Farabegoli, A. Carucci, M. Majone, and E. Rolle, “Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium,” *J. Environ. Manage.*, vol. 71, no. 4, pp. 345–349, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.03.011>.
- [65] A. Maleki, B. Hayati, M. Naghizadeh, and S. W. Joo, “Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 211–216, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.016>.
- [66] M. Rajiv Gandhi, N. Viswanathan, and S. Meenakshi, “Synthesis and Characterization of a Few Amino-Functionalized Copolymeric Resins and Their Environmental Applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 16, pp. 5677–5684, Apr. 2012, doi: 10.1021/ie3000503.
- [67] U. Habiba, T. A. Siddique, T. C. Joo, A. Salleh, B. C. Ang, and A. M. Afifi, “Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium(VI) by flocculation/adsorption,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 1568–1576, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.037>.
- [68] M. Rajiv Gandhi and S. Meenakshi, “Preparation of amino terminated polyamidoamine functionalized chitosan beads and its Cr(VI) uptake studies,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 91, no. 2, pp. 631–637, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.028>.
- [69] D. Wang, G. Zhang, L. Zhou, M. Wang, D. Cai, and Z. Wu, “Synthesis of a Multifunctional Graphene Oxide-Based Magnetic Nanocomposite for Efficient Removal of Cr(VI),” *Langmuir*, vol. 33, no. 28, pp. 7007–7014, Jul. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01293.

- [70] W. Duan *et al.*, “Electrochemical removal of hexavalent chromium using electrically conducting carbon nanotube/polymer composite ultrafiltration membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 531, pp. 160–171, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.050>.
- [71] N. M. Noor, R. Othman, N. M. Mubarak, and E. C. Abdullah, “Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 78, pp. 168–177, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.023>.
- [72] V. Gopalakannan, S. Periyasamy, and N. Viswanathan, “One pot eco-friendly synthesis of highly dispersed alumina supported alginate biocomposite for efficient chromium(VI) removal,” *J. Water Process Eng.*, vol. 10, pp. 113–119, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.02.005>.
- [73] M. R. Gandhi and S. Meenakshi, “Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 29–37, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.062>.
- [74] L. Wei, G. Yang, R. Wang, and W. Ma, “Selective adsorption and separation of chromium (VI) on the magnetic iron–nickel oxide from waste nickel liquid,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2, pp. 1159–1163, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.016>.
- [75] J. Hu, I. M. C. Lo, and G. Chen, “Removal of Cr(VI) by magnetite,” *Water Sci. Technol.*, vol. 50, no. 12, pp. 139–146, Dec. 2004, doi: 10.2166/wst.2004.0706.
- [76] T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, and G. Chen, “As(V) adsorption on maghemite nanoparticles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2, pp. 1415–1420, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.069>.
- [77] B. C. Sales and L. A. Boatner, “Lead-iron phosphate glass: a stable storage medium for high-level nuclear waste,” *Science*, vol. 226, no. 4670, pp. 45–48, Oct. 1984, doi: 10.1126/science.226.4670.45.
- [78] M. Romero, R. D. Rawlings, and J. M. Rincón, “Development of a new glass–ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 12, pp. 2049–2058, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00011-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00011-4).
- [79] T. Basegio, F. Berutti, A. Bernardes, and C. P. Bergmann, “Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 13, pp. 2251–2259, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00024-9).
- [80] “European Commission, Directorate-General JRC, JointResearchCentre, Institute for Prospective Technological Studies (Seville), Technologies for Sustainable Development, European IPPC Bureau, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC),” *Antibiotrical resistance*. .
- [81] X. Φτίκος, “ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ,” ΑΘΗΝΑ, 2015.

- [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/11419/4925>.
- [82] Καρακασίδης Μ.Α., “Φασματοσκοπικές Μελέτες Raman και Υπερύθρου Βορικών Γυαλιών Αλκαλίων,” Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1990.
- [83] U. D. . Kingherh W.D., Bowen H.K., *Introduction to Ceramics*, Second edi. New York: Sons, John Wiley and, 1960.
- [84] Μπασιάκος, “Το φυσικό γυαλί,” 2002.
- [85] Ν.Ε. ΔΑΒΗ, *Πετρολογία*. Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 1991.
- [86] M. S. L. Stoch, “Stoch,1999,” *J. Mol. Struct*, vol. 77, p. P. 511, 1999.
- [87] E. De, J. Miguel, S. Molinero, P. C. Morata, J. Luis, and R. Gorostiza, “Paul a .,” *Crisis*, vol. 3, no. 2007. pp. 1–48, 2010.
- [88] U. D. . Kingherh W.D., Bowen H.K., *Kingerh W.D., Bowen H.K., Uhlman D.R. .*
- [89] D. R.H, *Glass Science*. New York: John Wiley, L. Sous, 1973.
- [90] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [91] B. E. Warren, “SUMMARY OF WORK ON ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS*,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 8, pp. 256–261, 1941, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1941.tb14858.x>.
- [92] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, and E. Ma, “Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses,” *Nature*, vol. 439, no. 7075, pp. 419–425, 2006, doi: 10.1038/nature04421.
- [93] Καρακασίδης Μ.Α., “Σημειώσεις για το μάθημα Υάλων και Οπτικών Υλικών,” Ιωάννινα, 2003.
- [94] M. V Swain, “Nickel sulphide inclusions in glass: an example of microcracking induced by a volumetric expanding phase change,” *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 151–158, 1981, doi: 10.1007/BF00552069.
- [95] D. Turnbull, “Under what conditions can a glass be formed?,” *Contemp. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 473–488, 1969, doi: 10.1080/00107516908204405.
- [96] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [97] B. Chemistry and V. J. R. Vun, “[Nb 7651,” no. 15, p. 65516, 1961.
- [98] E. Kordes, W. Vogel, and R. Feterowsky, “Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Eigenschaften und den Feinbau von Phosphatgläsern,” *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 57, no. 4, pp. 282–289, 1953, doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.195300062>.

- [99] R. N. E. Kordes, "Glasstechnology." Berlin, Germany, p. 41, 1968.
- [100] M. J. Weber, "Science and technology of laser glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1, pp. 208–222, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90786-L](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90786-L).
- [101] L. K. and R. E. L. R. K. Brow, "Novel glass sealing technologies," *Ceram. Trans*, vol. 70, pp. 177–187, 1995.
- [102] and J. E. D. Quinn, Candace J., George H. Beall, "Alkali zinc pyrophosphate glasses for polymer blends," in *Int. Congr. Glass*, 1992, p. 79.
- [103] J. Fu, "Fast Li⁺ ion conduction in Li₂O–(Al₂O₃ Ga₂O₃)–TiO₂–P₂O₅ glass–ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 6, pp. 1549–1553, 1998, doi: [10.1023/A:1017559619391](https://doi.org/10.1023/A:1017559619391).
- [104] J. B. Bates *et al.*, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 647–654, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R).
- [105] K. L. Marsi, "A Review of: 'Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 11. Edited by Martin Grayson and Edward J. Griffith. John Wiley & Sons, New York, 1983, 451 pp. \$85.00,'" *Synth. React. Inorg. Met. Chem.*, vol. 14, no. 3, pp. 435–437, 1984, doi: [10.1080/00945718408055901](https://doi.org/10.1080/00945718408055901).
- [106] S. W. Martin, "Ionic Conduction in Phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 8, pp. 1767–1784, 1991, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07788.x>.
- [107] C. I. O. Keeffe and I. I. Navrotsky, "Copyright page," vol. 5, p. iv, 1981, doi: [10.1016/b978-0-12-525102-0.50003-7](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-525102-0.50003-7).
- [108] G. Hägg, "G," *J. Chem. Phys*, vol. 3, p. 42, 1935.
- [109] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel, and A. C. Hannon, "The P-O bond lengths in vitreous probed by neutron diffraction with high real-space resolution," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 2, pp. 261–270, 1998, doi: [10.1088/0953-8984/10/2/004](https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/2/004).
- [110] and N. J. K. Uhlmann, D. R., "Optical Properties of Glass," *Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, OH*, 1991.
- [111] and N. J. K. Uhlmann, D R, "Optical Properties of Glass," *Am. Ceram. Soc.*, 1991.
- [112] Y. Kowada, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Raman Spectra of Rapidly Quenched Glasses in the Systems U₃BO₃–Li₄SiO₄–Li₃PO₄ and," no. 8, pp. 2147–2151, 1989.
- [113] T. Moeller, "The Constitution of Glasses. A Dynamic Interpretation. Volume I. By Woldemar A. Weyl and Evelyn Chostner Marboe," *Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 5, pp. 783–784, May 1964, doi: [10.1021/ic50015a048](https://doi.org/10.1021/ic50015a048).

- [114] HJL Trap and JM Stevels, “Chem,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 1, p. 181, 1960.
- [115] Λ. Περιβολαρόπουλος, *Εισαγωγή στην Κβαντική θεωρία*. Αθήνα: Εκδόσεις Κάλλιπος, 2015.
- [116] and J. K. Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins’ Physical Chemistry*, Eleventh E. Oxford University Press, 2017.
- [117] T. Engel, *Quantum Chemistry & Spectroscopy*. Prentice Hall PTR, 2012.
- [118] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, 6th ed. Brooklyn College, City University of New York, 2009.
- [119] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [120] K. B. Wiberg, “Ab Initio Molecular Orbital Theory by W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, John Wiley, New York, 548pp. Price: \$79.95 (1986),” *J. Comput. Chem.*, vol. 7, no. 3, p. 379, 1986, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.540070314>.
- [121] Π. Βάρρας, “Υπολογιστική κβαντική φωτοχημεία: μηχανιστική μελέτη φωτοδιάσπασης αλλυλοσιλανίων και φωτομετάθεσης βενζυλοσιλανίου με CASSCF/CASPT2,” Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων., 2010.
- [122] S. M. Blinder, “Chapter 1 - Introduction to the Hartree-Fock method,” in *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, S. M. Blinder and J. E. House, Eds. Elsevier, 2019, pp. 1–30.
- [123] Errol G. Lewars, *Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2nd ed. Netherlands: Springer Netherlands, 2011.
- [124] “Density Functional Theory,” in *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002, pp. 42–48.
- [125] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [126] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed. Denmark: Willey, 2007.
- [127] S. Huzinaga, “Basis sets for molecular calculations,” *Comput. Phys. Reports*, vol. 2, no. 6, pp. 281–339, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-7977\(85\)90003-6](https://doi.org/10.1016/0167-7977(85)90003-6).
- [128] A. Tomberg, “GAUSSIAN 09W TUTORIAL AN INTRODUCTION TO COMPUTATIONAL CHEMISTRY USING G09W AND AVOGADRO SOFTWARE.” [Online]. Available: [https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian tutorial.pdf](https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf).
- [129] D. Frenkel, B. Smit, J. Tobochnik, S. McKay, and W. Christian,

- “Understanding Molecular Simulation,” *Comput. Phys.*, vol. 11, p. 351, 1997, doi: 10.1063/1.4822570.
- [130] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase Transition for a Hard Sphere System,” *J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 1208–1209, 1957, doi: 10.1063/1.1743957.
- [131] A. Rahman, “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 2A, pp. A405–A411, Oct. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.A405.
- [132] A. Rahman and F. H. Stillinger, “Molecular Dynamics Study of Liquid Water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 55, no. 7, pp. 3336–3359, 1971, doi: 10.1063/1.1676585.
- [133] A. R. Leach, *Molecular modelling: principles and applications*. Harlow, England; New York: Prentice Hall, 2001.
- [134] S. Sharma, *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*. Elsevier, 2019.
- [135] D. Marx and J. Hutter, “Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods,” in *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, 2009.
- [136] J. B. J. Chapman, “Improving the Functional Control of Ferroelectrics Using Insights from Atomistic Modelling,” University College London, 2018.
- [137] W. R. Busing, “COMPUTER-PROGRAM TO AID IN UNDERSTANDING OF INTERATOMIC FORCES IN MOLECULES AND CRYSTALS,” in *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A*, 1972, vol. 28, pp. S252–S253.
- [138] D. Herzbach, K. Binder, and M. H. Müser, “Comparison of model potentials for molecular-dynamics simulations of silica,” *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 12, p. 124711, 2005, doi: 10.1063/1.2038747.
- [139] X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, and D. Frenkel, “The Lennard-Jones potential: when (not) to use it,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 19, pp. 10624–10633, 2020, doi: 10.1039/C9CP05445F.
- [140] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2004.
- [141] G. Sastre, “Chapter 2 - Molecular Dynamics of Hydrocarbons in Zeolites: Historical Perspective and Current Developments**Dedicated to the memory of Prof. Jule A. Rabo, a pioneer in zeolite science.,” in *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials*, C. R. A. Catlow, V. Van Speybroeck, and R. A. van Santen, Eds. Elsevier, 2018, pp. 27–62.
- [142] Ö. Özden, E. Gencoglu, and şimseker O., “Effects of CarboxymethylCellulose as a SurfaceSizing Agent on thePrintableProperties of Newspaper,” *Asian J. Chem.*, 2010.

- [143] V. Tsiridis, P. Samaras, A. Kungolos, and G. P. Sakellariopoulos, "Application of leaching tests for toxicity evaluation of coal fly ash," *Environ. Toxicol.*, vol. 21, no. 4, pp. 409–416, 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/tox.20187>.
- [144] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, S. T. Reis, K. Furić, and D. E. Day, "Studies of lead-iron phosphate glasses by Raman, Mössbauer and impedance spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 40, pp. 3246–3258, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2005.08.006>.
- [145] M. Karabulut, G. K. Marasinghe, C. S. Ray, D. E. Day, O. Ozturk, and G. D. Waddill, "X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopic studies of iron phosphate glasses containing U, Cs and Bi," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 249, no. 2, pp. 106–116, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00332-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00332-4).
- [146] M. Karabulut, E. Metwalli, D. E. Day, and R. Brow, "Mössbauer and IR investigations of iron ultraphosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 328, pp. 199–206, 2003, doi: [10.1016/S0022-3093\(03\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00367-3).
- [147] D. D. E. Yu X., "No Title," *17th Int. Congr. Glas. Beijing*, vol. 2, p. 45, 1995.
- [148] G. K. Marasinghe *et al.*, "Structural features of iron phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 222, pp. 144–152, Dec. 1997, doi: [10.1016/S0022-3093\(97\)90107-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)90107-1).
- [149] M. Karabulut *et al.*, "An Investigation of the Local Iron Environment in Iron Phosphate Glasses Having Different Fe(II) Concentrations," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 306, pp. 182–192, 2002, doi: [10.1016/S0022-3093\(02\)01053-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01053-0).
- [150] Y. M. Moustafa, K. El-Egili, H. Doweidar, and I. Abbas, "Structure and electric conduction of Fe₂O₃–P₂O₅ glasses," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 353, no. 1, pp. 82–91, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.004>.
- [151] X. Fang, C. S. Ray, A. Moguš-Milanković, and D. E. Day, "Iron redox equilibrium, structure and properties of iron phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 283, no. 1–3, pp. 162–172, May 2001, doi: [10.1016/S0022-3093\(01\)00416-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00416-1).
- [152] R. K. Brow, C. M. Arens, X. Yu, and D. E. Day, "XPS study of iron phosphate glasses," 1994.
- [153] S. T. Reis *et al.*, "Iron redox equilibrium, structure and properties of zinc iron phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 2, pp. 151–158, Feb. 2007, doi: [10.1016/J.JNONCRYSol.2006.10.002](https://doi.org/10.1016/J.JNONCRYSol.2006.10.002).
- [154] L. Zhang and R. K. Brow, "A Raman Study of Iron–Phosphate Crystalline Compounds and Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 9, pp. 3123–3130, 2011, doi: [10.1111/j.1551-2916.2011.04486.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04486.x).
- [155] M. Karabulut *et al.*, "On the structural features of iron-phosphate glasses by Raman and EPR: Observation of superparamagnetic behavior differences in HfO₂ or CeO₂ containing glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 1191, pp. 59–65, Sep. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.086>.

- [156] L. Zhang, L. Ghussn, M. Schmitt, E. Zanotto, R. Brow, and M. Schlesinger, "Thermal stability of glasses from the $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ system," *J. Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, vol. 356, pp. 2965–2968, 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.044.
- [157] L. Pavić, M. P. F. Graca, Ž. Skoko, A. Moguš-Milanković, and M. A. Valente, "Magnetic Properties of Iron Phosphate Glass and Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 8, pp. 2517–2524, 2014, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12951>.
- [158] A. Moguš-Milanković, A. Gajović, A. Šantić, and D. . E. Day, "Structure of sodium phosphate glasses containing Al_2O_3 and/or Fe_2O_3 . Part I," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 289, no. 1, pp. 204–213, Aug. 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00701-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00701-3).
- [159] M. Karakassides, A. Saranti, and I. Koutselas, "Preparation and Structural Study of Binary Phosphate Glasses with High Calcium and/or Magnesium Content," *J. Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, vol. 347, pp. 69–79, 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.111.
- [160] S. Chakraborty and A. K. Arora, "Temperature evolution of Raman spectrum of iron phosphate glass," *Vib. Spectrosc.*, vol. 61, pp. 99–104, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.02.012>.
- [161] L. Zhang, R. K. K. Brow, M. E. E. Schlesinger, L. Ghussn, and E. D. D. Zanotto, "Glass formation from iron-rich phosphate melts," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 25, pp. 1252–1257, Jun. 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.019>.
- [162] G. S. Henderson and R. T. Amos, "The structure of alkali germanophosphate glasses by Raman spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 328, no. 1, pp. 1–19, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00478-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00478-2).
- [163] S. T. Reis, W. M. Pontuschka, A. Moguš-Milanković, and C. S. M. Partiti, "Structural features of iron-phosphate glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, doi: 10.1111/jace.14731.
- [164] A. Saranti, I. Koutselas, and M. A. Karakassides, "Bioactive glasses in the system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$: Preparation, structural study and in vitro evaluation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 390–398, 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.042.
- [165] R. K. Brow, D. R. Tallant, S. T. Myers, and C. C. Phifer, "The short-range structure of zinc polyphosphate glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 191, no. 1, pp. 45–55, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00289-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00289-8).
- [166] A. Moguš-Milanković, A. Santic, A. Gajović, and D. Day, "Spectroscopic investigation of $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. Part I," *J. Non-crystalline Solids - J NON-CRYST SOLIDS*, vol. 325, pp. 76–84, 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(03)00362-4.
- [167] J. Bai, J. Hsu, P. Sandineni, C.-W. Kim, and R. K. Brow, "The structure and

- properties of cesium loaded Mo-Fe-phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 510, pp. 121–129, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.01.016>.
- [168] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, Nov. 1997, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B).
- [169] I. R. Beattie and T. R. Gilson, “The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron(III) oxide and chromium(III) oxide,” *J. Chem. Soc. A*, no. 0, pp. 980–986, 1970, doi: 10.1039/J19700000980.
- [170] F. Wang *et al.*, “Synthesis and characterization of iron phosphate based glass-ceramics containing sodium zirconium phosphate phase for nuclear waste immobilization,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 531, p. 151988, 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.151988.
- [171] B. Qian, X. Liang, C. Wang, and S. Yang, “Structure and properties of calcium iron phosphate glasses,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 443, no. 1, pp. 140–144, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.014>.
- [172] J. J. Hudgens and S. W. Martin, “Glass Transition and Infrared Spectra of Low-Alkali, Anhydrous Lithium Phosphate Glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 7, pp. 1691–1696, 1993, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06636.x>.
- [173] X. Li, A. Lu, and H. Yang, “Structure of ZnO–Fe₂O₃–P₂O₅ glasses probed by Raman and IR spectroscopy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 389, pp. 21–27, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2014.01.051>.
- [174] S. S. . Reis, M. Karabulut, and D. . E. Day, “Chemical durability and structure of zinc–iron phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 292, no. 1–3, pp. 150–157, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00880-8.
- [175] Y. ~M. Lai, X. ~F. Liang, S. ~Y. Yang, J. ~X. Wang, L. ~H. Cao, and B. Dai, “Raman and FTIR spectra of iron phosphate glasses containing cerium,” *J. Mol. Struct.*, vol. 992, no. 1, pp. 84–88, 2011, doi: 10.1016/j.molstruc.2011.02.049.
- [176] H. Li, C. Wang, H. Yu, X. Liang, and S. Yang, “Effects of Calcium Oxide Addition on the Structure and Thermal Properties of Iron Phosphate Glasses,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 48, no. 3, pp. 184–189, 2015, doi: 10.1080/00387010.2013.872667.
- [177] P. Pascuta, G. Borodi, A. Popa, V. Dan, and E. Culea, “Influence of iron ions on the structural and magnetic properties of some zinc-phosphate glasses,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 767–771, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.05.056.
- [178] M. Karabulut, H. Ertap, and M. Yükses, “IR and Mössbauer spectroscopic

- study of cerium iron borophosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 417–418, pp. 39–44, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.012>.
- [179] A. M. Efimov, “IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the $2\text{ZnO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\text{--}2\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ join (Me being Na and Li),” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 209, no. 3, pp. 209–226, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00562-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00562-5).
- [180] G. J. Exarhos, P. J. Miller, and W. M. Risen, “Interionic vibrations and glass transitions in ionic oxide metaphosphate glasses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 11, pp. 4145–4155, 1974, doi: 10.1063/1.1680881.
- [181] S. Bruni, F. Cariati, and D. Narducci, “Infrared specular reflection spectra of copper-zinc phosphate glasses,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 7, no. 2, pp. 169–173, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)85027-5](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)85027-5).
- [182] H. Doweidar, Y. Moustafa, K. El-Egili, and I. Abbas, “Infrared spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO--P}_2\text{O}_5$ glasses,” *Vib. Spectrosc.*, pp. 91–96, 2005.
- [183] D. Möncke, S. Sirotkin, E. Stavrou, E. I. Kamitsos, and L. Wondraczek, “Partitioning and structural role of Mn and Fe ions in ionic sulfophosphate glasses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 22, p. 224509, 2014, doi: 10.1063/1.4903191.
- [184] M. Shi, Y. Liang, L. Chai, X. Min, Z. Zhao, and S. Yang, “Raman and FTIR spectra of modified iron phosphate glasses containing arsenic,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1081, pp. 389–394, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.061>.
- [185] K. Joseph, M. Premila, G. Amarendra, K. Kutty, C. Sundar, and P. Rao, “Structure of cesium loaded iron phosphate glasses: An infrared and Raman spectroscopy study,” *J. Nucl. Mater. - J NUCL MATER*, vol. 420, pp. 49–53, 2012, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.09.008.
- [186] S. Nian, Y. Zhang, J. Li, N. Zhou, and W. Zou, “Glass formation and properties of sodium zinc phosphate glasses doped with ferric oxide,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 117, no. 6, pp. 319–327, 2018, doi: 10.1080/17436753.2017.1417956.
- [187] D. A. Magdas, O. Cozar, V. Chis, I. Ardelean, and N. Vedeanu, “The structural dual role of Fe_2O_3 in some lead-phosphate glasses,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 48, no. 2, pp. 251–254, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.016>.
- [188] K. Suzuya, D. L. Price, C.-K. Loong, and S. W. Martin, “Structure of vitreous P_2O_5 and alkali phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 232–234, pp. 650–657, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00529-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00529-8).
- [189] A. Moguš-Milanković, A. Šantić, S. T. Reis, K. Furić, and D. E. Day, “Mixed ion–polaron transport in $\text{Na}_2\text{O--PbO--Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 342, no. 1, pp. 97–109, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.012>.
- [190] G. N. Greaves, “EXAFS and the structure of glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol.

- 71, no. 1, pp. 203–217, 1985, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90289-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90289-3).
- [191] G. D. KAMITSOS, E. I.; KARAKASSIDES, M. A; CHRYSSIKOS, “A vibrational study of lithium borate glasses with high Li₂O content,” *Phys. Chem. Glas. - Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B*, vol. 28, no. 5, pp. 203–209, 1987.
- [192] P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Barnes, and P. Chieux, “Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass,” *Nature*, vol. 350, no. 6320, pp. 675–677, 1991, doi: 10.1038/350675a0.
- [193] E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, A. P. Patsis, and J. A. Duffy, “Metal ion sites in oxide glasses Relation to glass basicity and ion transport,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 196, pp. 249–254, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00595-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00595-1).
- [194] J. M. Millet, C. Virely, M. Forissier, P. Bussière, and J. C. Vedrine, “Mössbauer spectroscopic study of iron phosphate catalysts used in selective oxidation,” *Hyperfine Interact.*, vol. 46, no. 1, pp. 619–628, 1989, doi: 10.1007/BF02398251.
- [195] E. I. Kamitsos and G. D. Chryssikos, “Alkali sites in glass,” *Solid State Ionics*, vol. 105, no. 1, pp. 75–85, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00451-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00451-7).
- [196] E. I. Kamitsos, “Modifying role of alkali-metal cations in borate glass networks,” *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 4, pp. 1604–1611, Feb. 1989, doi: 10.1021/j100341a083.
- [197] A. C. Wright, N. M. Vedishcheva, and B. A. Shakhmatkin, “Vitreous borate networks containing superstructural units: a challenge to the random network theory?,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 192–193, pp. 92–97, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00432-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00432-7).
- [198] E. I. Καμίτσος and Γ. Δ. Χρυσικός, “No Title,” in *Far-Infrared Φασματοσκοπική μελέτη των αλληλεπιδράσεων κατιόντων-πλέγματος σε υπεριοντικά βορικά γυαλιά*, 1989, pp. 1–11, [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10442/7602>.
- [199] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, and H. Jain, “Raman and Infrared Structural Investigation of xRb₂O·(1 – x)GeO₂ Glasses,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 28, pp. 11755–11765, Jan. 1996, doi: 10.1021/jp960434+.
- [200] K. ~H. Chang, T. ~H. Lee, and L. ~G. Hwa, “Structure and Elastic Properties of Iron Phosphate Glasses,” *Chinese J. Phys.*, vol. 41, no. 4, p. 414, 2003.
- [201] B. Nelson and G. Exarhos, “Vibrational Spectroscopy of Cation-Site Interactions in Phosphate Glasses,” *Chem. Phys. - CHEM PHYS*, vol. 71, pp. 2739–2747, 1979, doi: 10.1063/1.438679.

- [202] B. Pivac, A. Moguš-Milanković, and D. E. Day, “Iron valence and coordination in phosphate glasses as studied by optical spectroscopy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 226, no. 1, pp. 41–46, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00367-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00367-6).
- [203] KAMITSOS E. L; KAPOUTSIS, “Infrared study of AgI containing superionic glasses,” *Phys. Chem. Glas.*, 1995.
- [204] K. Jolley and R. Smith, “Iron phosphate glasses: Structure determination and radiation tolerance,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 374, pp. 8–13, May 2016, doi: 10.1016/J.NIMB.2015.09.043.
- [205] L. N. Ma, “Dissolution behavior of phosphate glasses,” *Dr. Diss.*, vol. Missouri S, 2014, [Online]. Available: http://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations.
- [206] G. Sundari, D. V Sathish, T. Rao, R. K. Chava, C. Reddy, and R. V. S. S. N. Ravikumar, “Characterization of Fe³⁺ doped mixed alkali zinc borate glasses — Physical and spectroscopic investigations,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 365, pp. 6–12, 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.023.
- [207] H. Es-soufi, L. Bih, and M. Benzineb, “Study of Tungsten Phosphate Glasses Containing Fe₂O₃,” *New J. Glas. Ceram.*, vol. 09, pp. 33–49, 2019, doi: 10.4236/njgc.2019.93004.
- [208] S. S. Das, N. P. Singh, V. Srivastava, and P. K. Srivastava, “Role of Fe, Mn, and Zn ions as dopants on the electrical conductivity behavior of sodium phosphate glass,” *Ionics (Kiel)*, vol. 14, no. 6, pp. 563–568, 2008, doi: 10.1007/s11581-008-0220-5.
- [209] L. Zhang, L. Ghussn, M. L. Schmitt, R. K. Brow, and M. E. Schlesinger, “Thermal stability of glasses from the Fe₄(P₂O₇)₃–Fe(PO₃)₃ system,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 52–54, pp. 2965–2968, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2010.03.044.
- [210] U. Hoppe, M. Karabulut, E. Metwalli, R. K. Brow, and P. J. v ri, “The Fe{textendash}O coordination in iron phosphate glasses by x-ray diffraction with high energy photons,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 36, pp. 6143–6153, 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/36/305.
- [211] G. Moguš-Milanković, Andrea, , Day, D., Long, G. & Marasinghe, “Structural and magnetic properties of Fe₂O₃-P₂O₃-Na₂O glasses. Part.1. Oxyge heat treatment,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 37, no. (2), pp. 57–61, 1996.
- [212] H. Arstila, M. Tukiainen, S. Taipale, M. Kellomäki, and L. Hupa, “Liquidus Temperatures of Bioactive Glasses,” in *Glass – The Challenge for the 21st Century*, 2008, vol. 39, pp. 287–292, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.39-40.287.
- [213] I. Avramov, E. D. Zanotto, and M. O. Prado, “Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration,” *J. Non. Cryst.*

- Solids*, vol. 320, no. 1, pp. 9–20, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00081-4).
- [214] M. Karabulut, B. Yuce, O. Bozdogan, H. Ertap, and G. M. Mammadov, “Effect of boron addition on the structure and properties of iron phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 5, pp. 1455–1462, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.023>.
- [215] X. Liang, H. Li, C. Wang, H. Yu, Z. Li, and S. Yang, “Physical and structural properties of calcium iron phosphate glass doped with rare earth,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 402, pp. 135–140, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.021>.
- [216] C. S. Ray and D. E. Day, “Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations,” *Thermochim. Acta*, vol. 280–281, pp. 163–174, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02640-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02640-1).
- [217] V. M. Fokin, “Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses,” pp. 591–613, 2003.
- [218] K. Matusita, T. Komatsu, and R. Yokota, “Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 291–296, 1984, doi: [10.1007/BF02403137](https://doi.org/10.1007/BF02403137).
- [219] X. Yu, D. E. Day, G. J. Long, and R. K. Brow, “Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 215, no. 1, pp. 21–31, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00022-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00022-7).
- [220] Μ. Α. Κ. και Δ. Π. Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γ., “Εργαστηριακές Ασκήσεις για το μάθημα “Εργαστήριο Υλικών Ι,” 2009.
- [221] B. Dutta, N. A. Fahmy, and I. L. Pegg, “Effect of mixing transition ions in glasses. II. The P₂O₅–Fe₂O₃–MnO system,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 30, pp. 2552–2561, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.044>.
- [222] G. W. Morey, *The properties of glass*. New York: Reinhold, 1954.
- [223] M. L. Huggins, “The Refractive Index of Silicate Glasses as a Function of Composition,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 30, no. 10, pp. 495–504, 1940, doi: [10.1364/JOSA.30.000495](https://doi.org/10.1364/JOSA.30.000495).
- [224] F. Told, “Systematic analysis of optical glasses concerning their refractive indices and densities,” *Glas. Berichte*, vol. 33, pp. 303–304, 1960.
- [225] E. Kordes and H. Becker, “Physicochemical Investigations on the Fine Structure of Glasses: V. Glasses of the Binary Systems of Phosphorus Pentoxide with Cadmium, Sodium, and Lithium Oxides,” *Zeitschrift fuer Anorg. Chemie*, vol. 260, pp. 185–207, 1949.
- [226] Μ. Α. Bezborodov and Ν. Μ. Bobkova, “Silikettechaik,” *Germany*, vol. 10, p.

584, 1959.

- [227] M. Burgess, D. McClarnon, M. Affatigato, and S. Feller, "Packing as a probe of structure in alkaline earth glass systems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 29, pp. 3491–3502, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.030>.
- [228] U. Hoppe, "A structural model for phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 195, no. 1, pp. 138–147, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00524-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00524-2).
- [229] A. M. Sanad, A. G. Moustafa, F. A. Moustafa, and A. A. El-Mongy, "Role of halogens on the molar volume of some glasses containing vanadium," *Cent. Glas. Ceram. Res. Inst. Bull.*, vol. 32, no. 3, pp. 53–56, 1985.
- [230] F. A. Wedgwood and A. C. Wright, "Short range antiferromagnetic ordering in vitreous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 21, no. 1, pp. 95–105, 1976, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90095-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90095-8).
- [231] K. Joseph, R. Asuvathraman, R. R. Madhavan, H. Jena, K. V. G. Kutty, and P. R. V. Rao, "Studies on Novel Matrices for High Level Waste from Fast Reactor Fuel Reprocessing," *Energy Procedia*, vol. 7, pp. 518–524, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.06.071>.
- [232] M. Karabulut, C. Aydın, H. Ertap, and M. Yüksek, "Structure and properties of hafnium iron borophosphate glass-ceramics," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 411, pp. 19–25, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.014>.
- [233] C.-W. Kim and D. E. Day, "Immobilization of Hanford LAW in iron phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331, no. 1, pp. 20–31, 2003, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.070>.
- [234] X. Li, H. Yang, X. Song, and Y. Wu, "Glass forming region, structure and properties of zinc iron phosphate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 379, pp. 208–213, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.014>.
- [235] K. Joseph *et al.*, "Iron phosphate glasses: Bulk properties and atomic scale structure," *J. Nucl. Mater.*, vol. 494, pp. 342–353, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.015>.
- [236] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, and S. Pan, "FTIR spectra and thermal properties of TiO_2 -doped iron phosphate glasses," *J. Mol. Struct.*, vol. 1081, pp. 187–192, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.029>.
- [237] L. Murawski, "Electrical conductivity in iron-containing oxide glasses," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 8, pp. 2155–2163, 1982, doi: 10.1007/BF00543723.
- [238] R. Makhoulouk, N. Beloued, and S. Aqdim, "Study of Chromium-Lead-Phosphate Glasses by XRD, IR, Density and Chemical Durability," *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 269–280, 2018.
- [239] J. Shi, "Properties of alkaline-resistant calcium-iron-phosphate glasses," 2007.

- [240] N. Sharmin, F. Gu, I. Ahmed, and A. J. Parsons, "Compositional dependency on dissolution rate and cytocompatibility of phosphate-based glasses: Effect of B₂O₃ and Fe₂O₃ addition," *J. Tissue Eng.*, vol. 8, p. 2041731417744454, Jan. 2017, doi: 10.1177/2041731417744454.
- [241] E. Burzo, "THE INFLUENCE OF LEAD-BORATE GLASS MATRIX COMPOSITION ON THE IRON VALENCE STATES," 1981.
- [242] H. Doweidar, Y. M. Moustafa, S. A. El-Maksoud, G. El-Damrawi, and E. Mansour, "Structure and properties of Li₂O–Fe₂O₃–B₂O₃ glasses," *Phys. Chem. Glas.*, vol. 42, no. 4–5, pp. 333–338, 2001.
- [243] D. E. Clark and B. K. Zaitos, "Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors: Principles, testing, characterization and applications," 1992.
- [244] B.-S. Bae and M. C. Weinberg, "CHEMICAL DURABILITY OF COPPER PHOSPHATE-GLASSES," *Glas. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 83–88, 1994.
- [245] B. C. Bunker, G. W. Arnold, and J. A. Wilder, "Phosphate glass dissolution in aqueous solutions," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 64, no. 3, pp. 291–316, 1984.
- [246] D. Caccina and S. Simon, "Calcium influence on dissolution rates of potassium phosphate glasses," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 191–194, 2003.
- [247] X. Feng and T. B. Metzger, "A glass durability model based on understanding glass chemistry and structural configurations of the glass constituents," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 432, 1996.
- [248] Q. X. Liu, X. M. Chen, and X. Li, "The hydrolysis of Na₂O–CaO–2P₂O₅ bioglass," *J. Wuhan Univ Technol*, vol. 18, pp. 26–29, 1996.
- [249] J. R. Van Wazer and K. A. Holst, "Structure and Properties of the Condensed Phosphates. I. Some General Considerations about Phosphoric Acids¹," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 2, pp. 639–644, 1950.
- [250] B. C. Sales and L. A. Boatner, "Lead-iron phosphate glass. Chapter 3," in *Radioactive waste forms for the future*, 1988.
- [251] J. Clement, M. Navarro, M. P. Ginebra, J. A. Planell, G. Avila, and S. Martinez, "Chemical durability and mechanical properties of calcium phosphate glasses with the addition of Fe {sub 2} O {sub 3}, TiO {sub 2} and ZnO," *Key Eng. Mater.*, vol. 192, 2001.
- [252] Y. M. Moustafa, "Characterization of iron oxychloride potassium phosphate glasses," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 17, p. 2278, 1999.
- [253] G. N. Greaves *et al.*, "A structural basis for the corrosion resistance of lead-iron-phosphate glasses: An X-ray absorption spectroscopy study," *Philos. Mag. B*, vol. 58, no. 3, pp. 271–283, 1988, doi: 10.1080/13642818808208469.
- [254] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, S. K. Fong, and L. A. Gerrard, "The influence of Fe₂O₃ and B₂O₃ additions on the thermal properties, crystallization kinetics

- and durability of a sodium aluminum phosphate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 28–29, pp. 2993–3001, 2006.
- [255] K. Ohtomo and T. Yoshimura, “Alkali resistant glass compositions and alkali resistant glass fibers prepared therefrom.” Google Patents, Aug. 10, 1976.
- [256] M. G. Mesko and D. E. Day, “Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 273, no. 1, pp. 27–36, 1999.
- [257] E. Kassab, H. Jessri, and M. Allavena, “Calculation of electrical fields in zeolites; influence on adsorbed molecules,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 330, no. 1, pp. 398–399, 1995, doi: 10.1063/1.47735.
- [258] H. V Brand, L. A. Curtiss, and L. E. Iton, “Computational studies of acid sites in ZSM 5: dependence on cluster size,” *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 19, pp. 7725–7732, Sep. 1992, doi: 10.1021/j100198a044.
- [259] M. Boronat, C. M. Zicovich-Wilson, P. Viruela, and A. Corma, “Cluster and Periodic Calculations of the Ethene Protonation Reaction Catalyzed by theta-1 Zeolite: Influence of Method, Model Size, and Structural Constraints,” *Chem. Eur. J.*, vol. 7, no. 6, pp. 1295–1303, 2001.
- [260] D. K. Papayannis and A. M. Kosmas, “Adsorption enthalpies of alkyl halides in a FAU acidic zeolite investigated by the ONIOM2 method,” *J. Theor. Comput. Chem.*, vol. 14, no. 05, p. 1550034, 2015, doi: 10.1142/S0219633615500340.
- [261] A. Datt, I. El-Maazawi, and S. C. Larsen, “Aspirin Loading and Release from MCM-41 Functionalized with Aminopropyl Groups via Co-condensation or Postsynthesis Modification Methods,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 34, pp. 18358–18366, Aug. 2012, doi: 10.1021/jp3063959.
- [262] A. C. Wright *et al.*, “The atomic and magnetic structure and dynamics of iron phosphate glasses,” *Phys. Chem. Glas. J. Glas. Sci. Technol. Part B*, vol. 53, no. 6, pp. 227–244, 2012.
- [263] P. Stoch, W. Szczerba, W. Bodnar, M. Ciecinska, A. Stoch, and E. Burkel, “Structural properties of iron-phosphate glasses: spectroscopic studies and ab initio simulations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 37, pp. 19917–19927, 2014.
- [264] M. Ciecinska, P. Stoch, A. Stoch, and M. Nocuń, “Thermal properties of 60P 2 O 5–20Fe 2 O 3–20Al 2 O 3 glass for salt waste immobilization,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 121, no. 3, pp. 1225–1232, 2015.
- [265] P. Stoch, A. Stoch, M. Ciecinska, I. Krakowiak, and M. Sitarz, “Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 450, pp. 48–60, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.027.
- [266] M. Anastasopoulou, K. C. Vasilopoulos, D. Anagnostopoulos, I. Koutselas, D. K. Papayannis, and M. A. Karakassides, “Structural and Theoretical Study of

- Strontium Borophosphate Glasses Using Raman Spectroscopy and ab Initio Molecular Orbital Method,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, no. 17, pp. 4610–4619, May 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b01563.
- [267] U. Hoppe, G. Walter, and D. Stachel, “The short range order of metaphosphate glasses investigated by x-ray diffraction,” *Phys. Chem. Glas.*, vol. 33, no. 6, pp. 216–221, 1992.
- [268] J. Barbier and D. Lévy, “Pb₂Fe₂Ge₂O₉, the germanate analogue of the silicate mineral melanotekite,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 54, no. 1, pp. 2–5, 1998.
- [269] B. C. Cornilsen and R. A. Condrate Sr, “The vibrational spectra of α -alkaline earth pyrophosphates,” *J. Solid State Chem.*, vol. 23, no. 3–4, pp. 375–382, 1978.
- [270] B. C. Cornilsen and R. A. Condrate Sr, “The vibrational spectra of β -Ca₂P₂O₇ and γ -Ca₂P₂O₇,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 602–605, 1979.
- [271] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds*, vol. 4. Academic press, 2012.
- [272] S. Boudin, A. Grandin, M. M. Borel, A. Leclaire, and B. Raveau, “Redetermination of the β -Ca₂P₂O₇ structure,” *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 49, no. 12, pp. 2062–2064, 1993.
- [273] G. B. Rouse Jr, P. J. Miller, and W. M. Risen Jr, “Mixed alkali glass spectra and structure,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 28, no. 2, pp. 193–207, 1978.
- [274] “Materials Data on Fe₇(P₂O₇)₄ (SG:20) by Materials Project,” *United States*, 2014. .
- [275] M. Grodzicki and G. Amthauer, “Electronic and magnetic structure of vivianite: cluster molecular orbital calculations,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 27, no. 10, pp. 694–702, 2000.
- [276] R. M. Bolanz, M. Wierzbicka-Wieczorek, G. Giester, J. Göttlicher, and R. Steininger, “Structural Incorporation of As⁵⁺ into Phosphosiderite by a Strengite/Scorodite-like Arrangement,” *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 14, pp. 4152–4160, 2016.
- [277] P. B. Moore, “Sarcopside: its atomic arrangement,” *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.*, vol. 57, no. 1–2, pp. 24–35, 1972.
- [278] L. V Shvanskaya, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev, “A review on crystal structure and properties of 3d transition metal (II) orthophosphates M₃(PO₄)₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 835, p. 155028, 2020.
- [279] A. Q. Tool and C. G. Eicitlin, “VARIATIONS CAUSED IN THE HEATING CURVES OF GLASS BY HEAT TREATMENT¹,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 14, no. 4, pp. 276–308, 1931, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1931.tb16602.x>.

- [280] A. Q. Tool, "Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 9, pp. 240–253, 1946.
- [281] A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, "A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 185, no. 1, pp. 191–198, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00676-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00676-8).
- [282] J. C. Mauro, R. J. Loucks, and P. K. Gupta, "Fictive Temperature and the Glassy State," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 1, pp. 75–86, 2009, doi: [10.1111/j.1551-2916.2008.02851.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02851.x).
- [283] J. T. Littleton and W. L. Wetmore, "THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GLASS IN THE ANNEALING ZONE AS A FUNCTION OF TIME AND TEMPERATURE*," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 1-12, pp. 243–245, 1936, doi: [10.1111/j.1151-2916.1936.tb19829.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1936.tb19829.x).
- [284] J. Wu and J. F. Stebbins, "Quench rate and temperature effects on boron coordination in aluminoborosilicate melts," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 41, pp. 2097–2108, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.015>.
- [285] A. Torimoto, H. Masai, G. Okada, T. Yanagida, and M. Koshimizu, "Correlations between Glass Structure and Emission Properties of Sn-Doped Zinc Phosphate Glasses Prepared with Different Cooling Rates," *Sensors Mater.*, vol. 29, no. 10, pp. 1383–1390, 2017.
- [286] M. A. Karakassides, G. Kordas, E. Mylonas, and C. C. Trapalis, "An electron spin resonance study of the effect of thermal history on the structure of potassium silicate glasses," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 26, no. 1, pp. 35–39, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(94\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0921-5107(94)90184-8).
- [287] Y. Yue, R. von der Ohe, and S. L. Jensen, "Fictive temperature, cooling rate, and viscosity of glasses," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 17, pp. 8053–8059, 2004, doi: [10.1063/1.1689951](https://doi.org/10.1063/1.1689951).
- [288] J. F. Shackelford, J. S. Masaryk, and R. M. Fulrath, "Water content, fictive temperature, and density relationships for fused silica," 1970.
- [289] A. Koike and M. Tomozawa, "Fictive temperature dependence of subcritical crack growth rate of normal glass and anomalous glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 52, pp. 5522–5530, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.023>.
- [290] R. Brückner, "Properties and structure of vitreous silica. II," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 5, no. 3, pp. 177–216, 1971, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(71\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(71)90032-9).
- [291] H. N. RITLAND, "Limitations of the Fictive Temperature Concept," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 12, pp. 403–406, 1956, doi: [10.1111/j.1151-2916.1956.tb15613.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15613.x).

- [292] H. N. RITLAND, "Relation Between Refractive Index and Density of a Glass at Constant Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 2, pp. 86–88, 1955, doi: 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14581.x.
- [293] J. Wu *et al.*, "Structural response of a highly viscous aluminoborosilicate melt to isotropic and anisotropic compressions," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 10, p. 104504, 2009, doi: 10.1063/1.3223282.
- [294] J. R. Fox and H. C. Andersen, "Molecular dynamics simulations of a supercooled monatomic liquid and glass," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 18, pp. 4019–4027, 1984.
- [295] H. Miyagawa and Y. Hiwatari, "Molecular-dynamics study of binary soft-sphere glasses: Quench-rate effects and aging effects," *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 10, p. 6007, 1989.
- [296] S. K. Lai and M. S. Lin, "Effects of quenching rate on liquid-glass transition," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 117, pp. 907–910, 1990.
- [297] R. J. Speedy, "Quench rate independence of the hard sphere glass transition," *Mol. Phys.*, vol. 83, no. 3, pp. 591–597, 1994.
- [298] J. Baschnagel, K. Binder, and H.-P. Wittmann, "The influence of the cooling rate on the glass transition and the glassy state in three-dimensional dense polymer melts: a Monte Carlo study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, no. 11, p. 1597, 1993.
- [299] H. G. Evertz and D. P. Landau, "Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics VIII," 1995.
- [300] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, "Cooling rate dependence of the internal structure of a Lennard-Jones glass," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 32, no. 9, p. 715, 1995.
- [301] X. Li *et al.*, "Cooling rate effects in sodium silicate glasses: Bridging the gap between molecular dynamics simulations and experiments," *J. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 7, p. 74501, 2017, doi: 10.1063/1.4998611.
- [302] H. Kakiuchida, K. Saito, and A. J. Ikushima, "Refractive index, density and polarizability of silica glass with various fictive temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 6A, p. L743, 2004.
- [303] J. E. Shelby, "Density of vitreous silica," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 349, pp. 331–336, 2004.
- [304] L. P. Boesch and C. T. Moynihan, "Effect of thermal history on conductivity and electrical relaxation in alkali silicate glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 17, no. 1, pp. 44–60, 1975, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90112-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90112-X).
- [305] G. Agnello and A. N. Cormack, "Coordination state and defect evolution in vitreous silica structures formed using Molecular Dynamics under variable cooling conditions," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 451, pp. 146–152, 2016, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.003>.

- [306] J. Buchholz, W. Paul, F. Varnik, and K. Binder, “Cooling rate dependence of the glass transition temperature of polymer melts: Molecular dynamics study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 15, pp. 7364–7372, 2002, doi: 10.1063/1.1508366.
- [307] H. Masai, A. Koreeda, Y. Fujii, T. Ohkubo, and S. Kohara, “Photoluminescence of Sn^{2+} -centre as probe of transient state of supercooled liquid,” *Opt. Mater. Express*, vol. 6, no. 6, pp. 1827–1836, 2016, doi: 10.1364/OME.6.001827.
- [308] C. T. MOYNIHAN, A. J. EASTEAL, M. A. N. N. De BOLT, and J. TUCKER, “Dependence of the Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 1-2, pp. 12–16, 1976, doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb09376.x.
- [309] J. F. Stebbins and S. E. Ellsworth, “Temperature Effects on Structure and Dynamics in Borate and Borosilicate Liquids: High-Resolution and High-Temperature NMR Results,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 9, pp. 2247–2256, 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08969.x.
- [310] P. W. Angel and A. R. Cooper, “Effect of melting time and temperature on properties of a sodium borate glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 221, no. 1, pp. 70–77, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00303-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00303-7).
- [311] J. M. Jackson, M. E. Wells, G. Kordas, D. L. Kinser, R. A. Weeks, and R. H. Magruder III, “Preparation effects on the UV optical properties of GeO_2 glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 6, pp. 2308–2311, 1985, doi: 10.1063/1.335951.
- [312] K. V Martynov, E. V Zakharova, S. V Stefanovsky, and B. F. Myasoedov, “The effect of phosphate melt cooling rate on phase composition and leach resistance of final waste form,” *MRS Adv.*, vol. 3, no. 20, pp. 1085–1091, 2018.
- [313] J. Hsu, J. Bai, C. W. Kim, R. Brow, J. Szabo, and A. Zervos, “The effects of crystallization and residual glass on the chemical durability of iron phosphate waste forms containing 40 wt% of a high MoO_3 Collins-CLT waste,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 500, 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.01.005.
- [314] V. I. Arbuzov and P. E. Gusev, “Influence of the melting temperature and rate of cooling the melt to the glass making temperature on the redox equilibria $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ and $\text{Cu}^{+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ in aluminum potassium barium phosphate glasses,” *Glas. Phys. Chem.*, vol. 35, no. 5, pp. 463–467, 2009.
- [315] K. Joseph, S. Ghosh, K. V. [Govindan Kutty], and P. R. [Vasudeva Rao], “Crystallization kinetics, stability and glass forming ability of iron phosphate and cesium loaded iron phosphate glasses,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 426, no. 1, pp. 233–239, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.048>.
- [316] M. R. De Guire, R. C. O’Handley, and G. Kalonji, “Gas atomization of cobalt ferrite-phosphate melts,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 590–598, 1989.

- [317] C. W. Kim *et al.*, “Chemically durable iron phosphate glasses for vitrifying sodium bearing waste (SBW) using conventional and cold crucible induction melting (CCIM) techniques,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 322, no. 2, pp. 152–164, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00325-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00325-8).
- [318] A. Šantić, A. Moguš-Milanković, K. Furić, V. Bermanec, C. W. Kim, and D. E. Day, “Structural properties of Cr₂O₃–Fe₂O₃–P₂O₅ glasses, Part I,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 11, pp. 1070–1077, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.104>.
- [319] P. M. Machowski, C. P. E. Varsamis, and E. I. Kamitsos, “Dependence of sodium borate glass structure on depth from the sample surface,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 213–218, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.025>.
- [320] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, “Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 22, p. 15808, 1996.
- [321] R. Brüning and M. Sutton, “Volume of B₂O₃ at the glass transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 5, p. 3124, 1994.
- [322] B. C. Tischendorf, T. M. Alam, R. T. Cygan, and J. U. Otaigbe, “The structure and properties of binary zinc phosphate glasses studied by molecular dynamics simulations,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 261–272, 2003.
- [323] G. G. Boiko, N. S. Andreev, and A. V. Parkachev, “Structure of pyrophosphate 2ZnO·P₂O₅–2Na₂O·P₂O₅ glasses according to molecular dynamics simulation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 238, no. 3, pp. 175–185, 1998.
- [324] G. Cormier, J. A. Capobianco, and A. Monteil, “Molecular dynamics simulation of lead metaphosphate Pb(PO₃)₂ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 168, no. 1–2, pp. 115–124, 1994.
- [325] P. Goj and P. Stoch, “Molecular dynamics simulations of P₂O₅–Fe₂O₃–FeO–Na₂O glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 500, pp. 70–77, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.018>.
- [326] B. Al-Hasni and G. Mountjoy, “Structural investigation of iron phosphate glasses using molecular dynamics simulation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 15, pp. 2775–2779, 2011.
- [327] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, and D. Stachel, “Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 263, pp. 29–47, 2000.
- [328] U. Hoppe, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz, and A. C. Hannonb, “Variation in PO bonding in phosphate glasses-a neutron diffraction study,” *Zeitschrift für Naturforsch. A*, vol. 55, no. 3–4, pp. 369–380, 2000.
- [329] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, and D. Stachel, “An X-ray diffraction study of the structure of vitreous P₂O₅,” *Zeitschrift für Naturforsch. A*, vol. 53, no.

- 3–4, pp. 93–104, 1998.
- [330] U. Hoppe, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Neuefeind, and D. T. Bowron, “A neutron and X-ray diffraction study of the structure of Nd phosphate glasses,” *Zeitschrift für Naturforsch. A*, vol. 56, no. 3–4, pp. 237–243, 2001.
 - [331] C. J. Quinn, G. H. Beall, and J. E. Dickinson, “Alkali zinc pyrophosphate glasses for polymer blends,” *Int. Congr. Glas. 16 th, 4 pp.*, vol. 79, 1992.
 - [332] A. Mogus-Milankovic, B. Pivac, K. Furic, and D. E. Day, “Structural study of iron phosphate glasses,” 1997.
 - [333] J. Krogh-Moe, “The structure of vitreous and liquid boron oxide,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 1, no. 4, pp. 269–284, 1969, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90025-8).
 - [334] S. Nakata, T. Togashi, T. Honma, and T. Komatsu, “Cathode properties of sodium iron phosphate glass for sodium ion batteries,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 450, pp. 109–115, 2016.
 - [335] R. K. Brow and D. R. Tallant, “Structural design of sealing glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 222, pp. 396–406, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)90142-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)90142-3).
 - [336] L. Zhang, M. E. Schlesinger, and R. K. Brow, “Phase Equilibria in the Fe₂O₃–P₂O₅ System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 5, pp. 1605–1610, 2011, doi: [10.1111/j.1551-2916.2010.04287.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04287.x).
 - [337] I. Mobasherpour, M. S. Heshajin, A. Kazemzadeh, and M. Zakeri, “Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 430, no. 1, pp. 330–333, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.018>.
 - [338] S. Mondal *et al.*, “Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity assessment of hydroxyapatite from different bioresources for tissue engineering application,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 4, pp. 683–691, 2012, doi: [10.1007/s12034-012-0346-y](https://doi.org/10.1007/s12034-012-0346-y).
 - [339] T. Kanazawa, “General background on phosphate materials,” *Inorg. Phosphate Mater. Elsevier, Amsterdam*, vol. 1, 1989.
 - [340] P. E. Timchenko *et al.*, “Experimental studies of hydroxyapatite by Raman spectroscopy,” *J. Opt. Technol.*, vol. 85, no. 3, pp. 130–135, 2018, doi: [10.1364/JOT.85.000130](https://doi.org/10.1364/JOT.85.000130).
 - [341] J. C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Elsevier, 2013.
 - [342] H. Gökçe *et al.*, “Production and characterization of composites of hydroxyapatite reinforced with nano-yttrium-oxide,” *J. Biomech.*, vol. 44, p. 7, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2011.02.034>.
 - [343] A. H. S. Rebelo and J. M. F. Ferreira, “Comparison of the cadmium removal

- efficiency by two calcium phosphate powders,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 1475–1483, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.020>.
- [344] J. J. Msaky and R. Calvet, “Adsorption behavior of copper and zinc in soils: influence of pH on adsorption characteristics,” *Soil Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 513–522, 1990.
- [345] F. M. Omar, H. A. Aziz, and S. Stoll, “Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid,” *Sci. Total Environ.*, vol. 468, pp. 195–201, 2014.
- [346] C. Guo, L. Ding, X. Jin, H. Zhang, and D. Zhang, “Application of response surface methodology to optimize chromium (VI) removal from aqueous solution by cassava sludge-based activated carbon,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104785, 2021.
- [347] K. E. Ukhurebor *et al.*, “Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 280, p. 111809, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111809>.
- [348] R. Leyva-Ramos, L. Fuentes-Rubio, R. M. Guerrero-Coronado, and J. Mendoza-Barron, “Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon,” *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.*, vol. 62, no. 1, pp. 64–67, 1995.
- [349] C. Selomulya, V. Meeyoo, and R. Amal, “Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons,” *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 111–122, 1999.
- [350] D. Mohan, K. P. Singh, and V. K. Singh, “Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 135, no. 1–3, p. 280–295, 2006, doi: [10.1016/j.jhazmat.2005.11.075](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.075).
- [351] S. Deng and R. Bai, “Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms,” *Water Res.*, vol. 38, no. 9, pp. 2424–2432, 2004.
- [352] Y. Li and C. Liu, “Adsorption of Cr (III) from wastewater by wine processing waste sludge,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 273, no. 1, pp. 95–101, 2004.
- [353] J. Rivera-Utrilla and M. Sanchez-Polo, “Adsorption of Cr (III) on ozonised activated carbon. Importance of $C\pi$ —cation interactions,” *Water Res.*, vol. 37, no. 14, pp. 3335–3340, 2003.
- [354] X. Pan, J. Wang, and D. Zhang, “Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism,” *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 609–614, 2009.
- [355] C. W. Cheung, J. F. Porter, and G. McKay, “Removal of Cu (II) and Zn (II) ions by sorption onto bone char using batch agitation,” *Langmuir*, vol. 18, no.

- 3, pp. 650–656, 2002.
- [356] J. A. Wilson, I. D. Pulford, and S. Thomas, “Sorption of Cu and Zn by bone charcoal,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 25, no. 1, pp. 51–56, 2003.
 - [357] J. V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marin, A. Aragón-Piña, J. J. Salazar-Rabago, and S. Leyva-Ramos, “Adsorption mechanism of Chromium (III) from water solution on bone char: effect of operating conditions,” *Adsorption*, vol. 22, no. 3, pp. 297–308, 2016.
 - [358] K. S. Padmavathy, G. Madhu, and P. V Haseena, “A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles,” *Procedia Technol.*, vol. 24, pp. 585–594, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.127>.
 - [359] R. Ghasemi, T. Sayahi, S. Tourani, and M. Kavianimehr, “Modified Magnetite Nanoparticles for Hexavalent Chromium Removal from Water,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 9, pp. 1303–1314, 2016, doi: [10.1080/01932691.2015.1090906](https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1090906).
 - [360] Y. Nathan, M. Dvorachek, I. Pelly, and U. Mimran, “Characterization of coal fly ash from Israel,” *Fuel*, vol. 78, no. 2, pp. 205–213, 1999.
 - [361] N. Moreno *et al.*, “Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes,” *Fuel*, vol. 84, no. 11, pp. 1351–1363, 2005.
 - [362] L. Yunfei, Z. Yan, H. Weiwei, L. Kunquan, and Z. Yaqin, “Structural study of iron in phosphate glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 112, no. 1–3, pp. 136–141, Oct. 1989, doi: [10.1016/0022-3093\(89\)90508-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90508-5).
 - [363] H. Li, J. D. Vienna, P. Hrma, D. E. Smith, and M. J. Schweiger, “Nepheline precipitation in high-level waste glasses: compositional effects and impact on the waste form acceptability,” *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 465, 1996.
 - [364] A. Šantić, Ž. Skoko, A. Gajović, S. T. Reis, D. E. Day, and A. Moguš-Milanković, “Physical properties of lead iron phosphate glasses containing Cr₂O₃,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 21, pp. 3578–3584, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.07.011>.
 - [365] H. Kofuji, T. Yano, M. Myochin, K. Matsuyama, T. Okita, and S. Miyamoto, “Chemical Durability of Iron-phosphate Glass as the High Level Waste from Pyrochemical Reprocessing,” *Procedia Chem.*, vol. 7, pp. 764–771, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.116>.
 - [366] Y. M. Wang *et al.*, “Synthesis of Fe₃O₄ magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 23, pp. 2953–2959, 2011.
 - [367] V. A. J. Silva, P. L. Andrade, M. P. C. Silva, A. Bustamante D., L. De Los Santos Valladares, and J. Albino Aguiar, “Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides,” *J. Magn. Magn.*

- Mater.*, vol. 343, pp. 138–143, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.062>.
- [368] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [369] M. Răcuciu, D. E. Creangă, and A. Airinei, “Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, no. 2, pp. 117–121, 2006, doi: 10.1140/epje/i2006-10051-y.
- [370] Q. H. Nguyen, D. H. Quyen, and T. K. N. Hoang, “A new route of emulsifier-free emulsion polymerization for the preparation of polymer coated magnetite nanoparticles,” *Mater. Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 264–271, 2014, doi: 10.2478/s13536-013-0172-y.
- [371] M. Stoia, C. Păcurariu, R. Istrate, and D. Nižňanský, “Solvothelmal synthesis of magnetic Fe x O y/C nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 121, no. 3, pp. 989–1001, 2015.
- [372] A. Ruíz-Baltazar, R. Esparza, G. Rosas, and R. Pérez, “Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles,” *J. Nanomater.*, vol. 2015, p. 240948, 2015, doi: 10.1155/2015/240948.
- [373] V. Tzitzios *et al.*, “Large-Scale Synthesis, Size Control, and Anisotropic Growth of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles: Organosols and Hydrosols,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 2753–2757, 2007, doi: 10.1166/jnn.2007.605.
- [374] Zulfiqar *et al.*, “Static magnetic properties of Maghemite nanoparticles,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 65, no. 11, pp. 1925–1929, 2014, doi: 10.3938/jkps.65.1925.
- [375] M. d P. Morales *et al.*, “Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3058–3064, 1999.
- [376] M. P. Morales, C. Pecharroman, T. G. Carreñ, and C. J. Serna, “Structural characteristics of uniform γ -Fe₂O₃ particles with different axial (length/width) ratios,” *J. Solid State Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 158–163, 1994.
- [377] Μουζουράκης Ελευθέριος, “Θερμολυτική ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων και ενσωμάτωσή τους σε νανοδομές άνθρακα,” Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2013.
- [378] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 13, p. R167, 2003.
- [379] A. K. Gupta and M. Gupta, “Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 18, pp. 3995–4021, 2005.
- [380] D. Maity and D. C. Agrawal, “Synthesis of iron oxide nanoparticles under

- oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, no. 1, pp. 46–55, 2007.
- [381] E. C. Sklute *et al.*, “Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 45, no. 1, pp. 1–26, 2018, doi: 10.1007/s00269-017-0897-y.
- [382] E. Sklute, M. Dyar, S. Kashyap, and J. Holden, “THE CHALLENGE OF DISTINGUISHING IRON (HYDR)OXIDES AND WHAT IT MEANS FOR MARS,” 2016, doi: 10.1130/abs/2016AM-285465.
- [383] I. Chamritski and G. Burns, “Infrared-and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 11, pp. 4965–4968, 2005.
- [384] J. F. Bell, T. L. Roush, and R. V Morris, “Mid-infrared transmission spectra of crystalline and nanophase iron oxides/oxyhydroxides and implications for remote sensing of Mars,” *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 100, no. E3, pp. 5297–5307, 1995.
- [385] D. Maiti and P. S. Devi, “Selective formation of iron oxide and oxyhydroxide nanoparticles at room temperature: Critical role of concentration of ferric nitrate,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 154, pp. 144–151, 2015.
- [386] C. J. Serna and M. P. Morales, “Maghemite (γ -Fe₂O₃): A versatile magnetic colloidal material,” in *Surface and colloid science*, Springer, 2004, pp. 27–81.
- [387] S. Nasrazadani and A. Raman, “The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃),” *Corros. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 1355–1365, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90092-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90092-U).
- [388] C. Trois and A. Cibati, “South African sands as an alternative to zero valent iron for arsenic removal from an industrial effluent: Batch experiments,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 488–498, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.019>.
- [389] R. Singh, V. Misra, and R. P. Singh, “Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 9, pp. 4063–4073, 2011, doi: 10.1007/s11051-011-0350-y.
- [390] M. Elshafai, A. Hamdy, and M. Hefny, “Zero-valent iron nanostructures: synthesis, characterization and application A BSTRACT,” *J. Environ. Biotechnol. Res.*, vol. 7, pp. 1–10, 2018.
- [391] Y. Zhang *et al.*, “Removal of U(VI) by nano-scale zero valent iron supported on porous organic polymers,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 326, no. 1, pp. 845–855, 2020, doi: 10.1007/s10967-020-07371-7.
- [392] N. T. Hoa, H. Nguyen, L. Nguyen, K. N. Do, and L. D. Vu, “Efficient removal

- of ciprofloxacin in aqueous solutions by zero-valent metal-activated persulfate oxidation: A comparative study,” *J. Water Process Eng.*, vol. 35, p. 101199, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101199>.
- [393] S. Li, F. Yang, J. Li, and K. Cheng, “Porous biochar-nanoscale zero-valent iron composites: Synthesis, characterization and application for lead ion removal,” *Sci. Total Environ.*, vol. 746, p. 141037, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141037>.
- [394] P. Singh, P. Raizada, S. Kumari, A. Kumar, D. Pathania, and P. Thakur, “Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe⁰-activated carbon nanocomposite,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 476, pp. 9–18, 2014.
- [395] J.-F. Gao, H.-Y. Li, K.-L. Pan, and C.-Y. Si, “Green synthesis of nanoscale zero-valent iron using a grape seed extract as a stabilizing agent and the application for quick decolorization of azo and anthraquinone dyes,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 27, pp. 22526–22537, 2016.
- [396] V. Madhavi, T. Prasad, and G. Madhavi, “Synthesis and spectral characterization of iron based micro and nanoparticles,” *Iran. J. Energy Environ.*, vol. 4, no. 4, pp. 385–390, 2013.
- [397] I. K. Battisha, H. H. Afify, and M. Ibrahim, “Synthesis of Fe₂O₃ concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300 K of monolith silica gel prepared by sol–gel technique,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 306, no. 2, pp. 211–217, 2006.
- [398] B. Sljukic Paunkovic, D. Santos, C. Sequeira, and C. Banks, “Analytical monitoring of sodium borohydride,” *Anal. Methods*, vol. 5, p. 829, 2013, doi: [10.1039/c2ay26077h](https://doi.org/10.1039/c2ay26077h).
- [399] S. Rajput, C. U. Pittman, and D. Mohan, “Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 334–346, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>.
- [400] S. R. Chowdhury, E. K. Yanful, and A. R. Pratt, “Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 235–236, p. 246–256, 2012, doi: [10.1016/j.jhazmat.2012.07.054](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.054).
- [401] P. Yuan *et al.*, “Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, p. 614–621, 2010, doi: [10.1016/j.jhazmat.2009.08.129](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.129).
- [402] P. J. Vikesland, A. M. Heathcock, R. L. Rebodos, and K. E. Makus, “Particle size and aggregation effects on magnetite reactivity toward carbon tetrachloride,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 15, pp. 5277–5283, 2007.
- [403] M. L. Peterson, A. F. White, G. E. Brown, and G. A. Parks, “Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr (VI): XAFS and TEM

- results,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 1573–1576, 1997.
- [404] M. Namdeo and S. K. Bajpai, “Investigation of hexavalent chromium uptake by synthetic magnetite nanoparticles,” *EIEAFChe*, vol. 7, no. 7, pp. 3082–3094, 2008.
- [405] T. Petrova, L. Fachikov, and J. Hristov, “The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: A review,” *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 3, 2011.
- [406] M. Kumari, C. U. Pittman, and D. Mohan, “Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 442, pp. 120–132, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.012>.
- [407] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.
- [408] C. A. P. Almeida, N. A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, and C. A. D. Mello, “Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 332, no. 1, pp. 46–53, 2009.
- [409] N. N. Nassar, “Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 538–546, 2010.
- [410] H. Kumar, S. K. Sinha, V. V. Goud, and S. Das, “Removal of Cr(VI) by magnetic iron oxide nanoparticles synthesized from extracellular polymeric substances of chromium resistant acid-tolerant bacterium *Lysinibacillus sphaericus* RTA-01,” *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 2, pp. 1001–1016, 2019, doi: [10.1007/s40201-019-00415-5](https://doi.org/10.1007/s40201-019-00415-5).
- [411] M. A. Salam, “Preparation and characterization of chitin/magnetite/multiwalled carbon nanotubes magnetic nanocomposite for toxic hexavalent chromium removal from solution,” *J. Mol. Liq.*, vol. 233, pp. 197–202, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.023>.
- [412] W. Jiang, M. Pelaez, D. D. Dionysiou, M. H. Entezari, D. Tsoutsou, and K. O’Shea, “Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 527–533, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.049>.
- [413] M. Pérez-Candela, J. Martín-Martínez, and R. Torregrosa-Maciá, “Chromium (VI) removal with activated carbons,” *Water Res.*, vol. 29, no. 9, pp. 2174–2180, 1995.
- [414] H.-Y. Shu, M.-C. Chang, H.-H. Yu, and W.-H. Chen, “Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 314, no. 1, pp. 89–97, 2007.
- [415] X. Chen, X. Li, D. Xu, W. Yang, and S. Bai, “Application of nanoscale zero-valent iron in hexavalent chromium-contaminated soil: A review,”

- [416] L. Di Palma, M. T. Gueye, and E. Petrucci, “Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: a comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 281, pp. 70–76, 2015.
- [417] X. Ma, A. Gurung, and Y. Deng, “Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species,” *Sci. Total Environ.*, vol. 443, pp. 844–849, 2013.
- [418] S. Liu *et al.*, “Study on influencing factors and mechanism of removal of Cr (VI) from soil suspended liquid by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–12, 2020.
- [419] M. I. Μπαϊκούση, “Σύνθεση και χαρακτηρισμός ποροδών υβριδικών υλικών για τεχνολογικές εφαρμογές,” 2011.
- [420] D.-L. Huang *et al.*, “Synthesis and Application of Modified Zero-Valent Iron Nanoparticles for Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 226, no. 11, p. 375, 2015, doi: 10.1007/s11270-015-2583-3.
- [421] Y. Yin, C. Shen, X. Bi, and T. Li, “Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by fabricating novel heteroaggregates of montmorillonite microparticles with nanoscale zero-valent iron,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 12137, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-69244-z.
- [422] M. Hou, H. Wan, T. Liu, Y. Fan, X. Liu, and X. Wang, “The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zerovalent iron,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 170–175, 2008.
- [423] G. Ghanizadeh and G. Asgari, “Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 102, no. 1, pp. 127–142, 2011.
- [424] G. E. J. Poinern, M. K. Ghosh, Y.-J. Ng, T. B. Issa, S. Anand, and P. Singh, “Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 29–37, 2011.
- [425] G. Moussavi and B. Barikbin, “Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 3, pp. 893–900, 2010.
- [426] M. Bansal, D. Singh, and V. K. Garg, “A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes’ carbons,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 83–92, 2009.
- [427] T. Aborode Abdullahi, D. Benedicta, G. Abigail Owusuwaa, and E. Opoku, “Isotherms, Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic Studies on the Uptake of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solution Using Synthetic

- Hydroxyapatite,” *Adv. J. Chem. B*, vol. 2, no. 4, pp. 214–225, 2020, doi: 10.22034/ajcb.2020.113974.
- [428] S. Pawar and T. Theodore, “Development of hydroxyapatite from waste mutton bones and its application for hexavalent chromium removal from aqueous solutions - Adsorption isotherms and kinetics study,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2274, no. 1, p. 30001, 2020, doi: 10.1063/5.0022839.
- [429] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, E. Repo, S. Lou, and M. Sillanpää, “Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 445–452, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.035>.
- [430] E. Rodrigues, O. Almeida, H. Brasil, D. Moraes, and M. A. L. dos Reis, “Adsorption of chromium (VI) on hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 172, pp. 57–64, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.018>.
- [431] X. Feng, J. Shang, and J. Chen, “Photoelectrocatalytic reduction of hexavalent chromium by Ti-doped hydroxyapatite thin film,” *Mol. Catal.*, vol. 427, pp. 11–17, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.031>.
- [432] V. E. Pakade, N. T. Tavengwa, and L. M. Madikizela, “Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 45, pp. 26142–26164, 2019, doi: 10.1039/C9RA05188K.
- [433] L. Ma, R. K. Brow, and M. E. Schlesinger, “Dissolution behavior of Na₂O–FeO–Fe₂O₃–P₂O₅ glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 463, pp. 90–101, 2017.
- [434] X. Li, Z. Xiao, M. Luo, X. Dong, T. Du, and Y. Wang, “Low melting glasses in ZnO–Fe₂O₃–P₂O₅ system with high chemical durability and thermal stability for sealing or waste immobilization,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 469, pp. 62–69, 2017.
- [435] L. Ma, R. K. Brow, L. Ghussn, and M. E. Schlesinger, “Thermal stability of Na₂O–FeO–Fe₂O₃–P₂O₅ glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 409, pp. 131–138, 2015.
- [436] P. P. Poluektov, O. V Schmidt, V. A. Kascheev, and M. I. Ojovan, “Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 484, pp. 357–366, 2017.
- [437] M. Bengisu, *Engineering ceramics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [438] I. G. Ian Gibson, “Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing.” Springer, 2015.
- [439] Z. Chen *et al.*, “3D printing of ceramics: A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 661–687, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [440] M. Hofmann, “3D printing gets a boost and opportunities with polymer

- materials.” ACS Publications, 2014.
- [441] Y. Yang, Y. Chen, Y. Wei, and Y. Li, “3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 84, no. 9, pp. 2079–2095, 2016.
 - [442] E. Peng, D. Zhang, and J. Ding, “Ceramic robocasting: recent achievements, potential, and future developments,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 47, p. 1802404, 2018.
 - [443] C. Buchanan and L. Gardner, “Metal 3D printing in construction: A review of methods, research, applications, opportunities and challenges,” *Eng. Struct.*, vol. 180, pp. 332–348, 2019.
 - [444] P. Quinn, S. O’Halloran, J. Lawlor, and R. Raghavendra, “The effect of metal EOS 316L stainless steel additive manufacturing powder recycling on part characteristics and powder reusability,” *Adv. Mater. Process. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 348–359, 2019.
 - [445] X. Li *et al.*, “Dispersion and properties of zirconia suspensions for stereolithography,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 239–247, 2020.
 - [446] M. Faes, H. Valkenaers, F. Vogeler, J. Vleugels, and E. Ferraris, “Extrusion-based 3D printing of ceramic components,” *Procedia Cirp*, vol. 28, pp. 76–81, 2015.
 - [447] I. Grida and J. R. G. Evans, “Extrusion freeforming of ceramics through fine nozzles,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 629–635, 2003.
 - [448] J. Schmidt and P. Colombo, “Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 1, pp. 57–66, 2018.
 - [449] J. A. Gonzalez, J. Mireles, Y. Lin, and R. B. Wicker, “Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 10559–10564, 2016.
 - [450] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai, and S. Ke, “Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12515–12528, 2015.
 - [451] E. Peng, X. Wei, T. S. Herng, U. Garbe, D. Yu, and J. Ding, “Ferrite-based soft and hard magnetic structures by extrusion free-forming,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 43, pp. 27128–27138, 2017.
 - [452] X. Lu, Y. Lee, S. Yang, Y. Hao, J. Evans, and C. Parini, “Extrusion freeforming of millimeter wave electromagnetic bandgap (EBG) structures,” *Rapid Prototyp. J.*, 2009.
 - [453] H. Y. Yang, I. Thompson, S. F. Yang, X. P. Chi, J. R. G. Evans, and R. J. Cook, “Dissolution characteristics of extrusion freeformed hydroxyapatite–tricalcium phosphate scaffolds,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 19, no. 11, p. 3345, 2008.

- [454] S. Eqtesadi *et al.*, “Fabricating geometrically-complex B₄C ceramic components by robocasting and pressureless spark plasma sintering,” *Scr. Mater.*, vol. 145, pp. 14–18, 2018.
- [455] A. Ghazanfari, W. Li, M.-C. Leu, and G. Hilmas, “Novel extrusion-based additive manufacturing process for ceramic parts,” 2016.
- [456] J. Franco, P. Hunger, M. E. Launey, A. P. Tomsia, and E. Saiz, “Direct write assembly of calcium phosphate scaffolds using a water-based hydrogel,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 1, pp. 218–228, 2010.
- [457] D. Zhang *et al.*, “A 3D-printing method of fabrication for metals, ceramics, and multi-materials using a universal self-curable technique for robocasting,” *Mater. Horizons*, vol. 7, no. 4, pp. 1083–1090, 2020.
- [458] L. Rueschhoff, W. Costakis, M. Michie, J. Youngblood, and R. Trice, “Additive manufacturing of dense ceramic parts via direct ink writing of aqueous alumina suspensions,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13, no. 5, pp. 821–830, 2016.
- [459] Y. Y. Li, B. Li, J. B. Sun, K. P. Cai, J. Zhou, and L. T. Li, “Direct write assembly of 3-dimensional structures with aqueous-based piezoelectric inks,” in *Key Engineering Materials*, 2012, vol. 512, pp. 390–394.
- [460] B. Y. Ahn, D. Shoji, C. J. Hansen, E. Hong, D. C. Dunand, and J. A. Lewis, “Printed origami structures,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. 2251–2254, 2010.
- [461] A. E. Jakus, S. L. Taylor, N. R. Geisendorfer, D. C. Dunand, and R. N. Shah, “Metallic architectures from 3D-printed powder-based liquid inks,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 45, pp. 6985–6995, 2015.
- [462] I. S. Elizarova, L. Vandeperre, and E. Saiz, “Conformable green bodies: Plastic forming of robocasted advanced ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 2, pp. 552–557, 2020.
- [463] D. Zhang, E. Peng, R. Borayek, and J. Ding, “Controllable Ceramic Green-Body Configuration for Complex Ceramic Architectures with Fine Features,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 12, p. 1807082, 2019.
- [464] C. Tuck and J. R. G. Evans, “Porous ceramics prepared from aqueous foams,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, no. 13, pp. 1003–1005, 1999.
- [465] L. G. Ma, Y. Huang, J. L. Yang, H. R. Le, and Y. Sun, “Effect of plasticizer on the cracking of ceramic green bodies in gelcasting,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 18, pp. 4947–4949, 2005.
- [466] C. B. Carter and M. G. Norton, “Sols, gels, and organic chemistry,” in *Ceramic Materials*, Springer, 2013, pp. 411–422.
- [467] B. G. Compton and J. A. Lewis, “3D-printing of lightweight cellular composites,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 34, pp. 5930–5935, 2014.

- [468] F. Yang, X. Zhang, Z. Guo, S. Ye, Y. Sui, and A. A. Volinsky, “3D printing of NdFeB bonded magnets with SrFe₁₂O₁₉ addition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 779, pp. 900–907, 2019.
- [469] N. S. Hmeidat, J. W. Kemp, and B. G. Compton, “High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 160, pp. 9–20, 2018.
- [470] H. L. Marcus, J. J. Beaman, J. W. Barlow, and D. L. Bourell, “Solid freeform fabrication-powder processing,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 69, no. 6, pp. 1030–1031, 1990.
- [471] E. Sachs, M. Cima, and J. Cornie, “Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model,” *CIRP Ann.*, vol. 39, no. 1, pp. 201–204, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61035-X](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61035-X).
- [472] J. Cesarano, “A review of robocasting technology,” *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 542, 1998.
- [473] E. Feilden, E. G.-T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, and L. Vandeperre, “Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 10, pp. 2525–2533, 2016.
- [474] G. M. Gratson, M. Xu, and J. A. Lewis, “Direct writing of three-dimensional webs,” *Nature*, vol. 428, no. 6981, p. 386, 2004.
- [475] G. P. He, D. A. Hirschfeld, J. CESARANO III, and J. N. STUECKER, “Robocasting and mechanical testing of aqueous silicon nitride slurries,” Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs ..., 2000.
- [476] H. B. Denham, J. Cesarano III, B. H. King, and P. Calvert, “Mechanical behavior of robocast alumina,” Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1998.
- [477] P. H. Warnke *et al.*, “Ceramic scaffolds produced by computer-assisted 3D printing and sintering: Characterization and biocompatibility investigations,” *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.*, vol. 93, no. 1, pp. 212–217, 2010.
- [478] E. Munch, J. Franco, S. Deville, P. Hunger, E. Saiz, and A. P. Tomsia, “Porous ceramic scaffolds with complex architectures,” *JOM*, vol. 60, no. 6, pp. 54–58, 2008.
- [479] Q. Fu, E. Saiz, and A. P. Tomsia, “Direct ink writing of highly porous and strong glass scaffolds for load-bearing bone defects repair and regeneration,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 10, pp. 3547–3554, 2011.
- [480] S. Zhao *et al.*, “Three-dimensional printed strontium-containing mesoporous bioactive glass scaffolds for repairing rat critical-sized calvarial defects,” *Acta Biomater.*, vol. 12, pp. 270–280, 2015.

- [481] M. M. Farag and H. Yun, “Effect of gelatin addition on fabrication of magnesium phosphate-based scaffolds prepared by additive manufacturing system,” *Mater. Lett.*, vol. 132, pp. 111–115, 2014.
- [482] S. Eqtesadi, A. Motealleh, A. Pajares, and P. Miranda, “Effect of milling media on processing and performance of 13-93 bioactive glass scaffolds fabricated by robocasting,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1379–1389, 2015.
- [483] B. Román-Manso, A. De Pablos, M. Belmonte, M. I. Osendi, and P. Miranzo, “Microstructural designs of spark-plasma sintered silicon carbide ceramic scaffolds,” *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 53, no. 2, pp. 93–100, 2014.
- [484] S. Eqtesadi, A. Motealleh, A. Pajares, F. Guiberteau, and P. Miranda, “Improving mechanical properties of 13–93 bioactive glass robocast scaffold by poly (lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone) melt infiltration,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 432, pp. 111–119, 2016.
- [485] B. Román-Manso, S. M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, M. Terrones, P. Miranzo, and M. Belmonte, “Aligned carbon nanotube/silicon carbide hybrid materials with high electrical conductivity, superhydrophobicity and superoleophilicity,” *Carbon N. Y.*, vol. 80, pp. 120–126, 2014.
- [486] C. San Marchi, M. Kouzeli, R. Rao, J. A. Lewis, and D. C. Dunand, “Alumina–aluminum interpenetrating-phase composites with three-dimensional periodic architecture,” *Scr. Mater.*, vol. 49, no. 9, pp. 861–866, 2003.
- [487] B. A. E. Ben-Arfa, A. S. Neto, I. E. Palamá, I. M. M. Salvado, R. C. Pullar, and J. M. F. Ferreira, “Robocasting of ceramic glass scaffolds: Sol–gel glass, new horizons,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 1625–1634, 2019.
- [488] B. A. E. Ben-Arfa, I. M. Miranda Salvado, R. C. Pullar, and J. M. F. Ferreira, “The influence of processing parameters on morphology and granulometry of a wet-milled sol-gel glass powder,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 12754–12762, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.080>.
- [489] C. C. Furnas, “The relations between specific volume, voids, and size composition in Systems of Broken Solids of mixed sized, Department of Commerce, Bureau of Mines,” *Reports Investig.*, pp. 1–10, 1928.
- [490] A. Nommeots-Nomm, P. D. Lee, and J. R. Jones, “Direct ink writing of highly bioactive glasses,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 3, pp. 837–844, 2018.
- [491] A. S. Neto and J. M. Ferreira, “BIPHASIC CALCIUM PHOSPHATE SCAFFOLDS DERIVED FROM HYDROTHERMALLY SYNTHESIZED POWDERS,” *Lékař a Tech. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 77–83, 2018.
- [492] F. J. O’Brien, “Biomaterials & scaffolds for tissue engineering,” *Mater. today*, vol. 14, no. 3, pp. 88–95, 2011.
- [493] H. Lee, T.-S. Jang, J. Song, H.-E. Kim, and H.-D. Jung, “The production of porous hydroxyapatite scaffolds with graded porosity by sequential freeze-casting,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 4, p. 367, 2017.

- [494] J. An, J. E. M. Teoh, R. Suntornnond, and C. K. Chua, "Design and 3D printing of scaffolds and tissues," *Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 261–268, 2015.
- [495] I. Sabree, J. E. Gough, and B. Derby, "Mechanical properties of porous ceramic scaffolds: influence of internal dimensions," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 8425–8432, 2015.
- [496] S. Bose, S. Vahabzadeh, and A. Bandyopadhyay, "Bone tissue engineering using 3D printing," *Mater. today*, vol. 16, no. 12, pp. 496–504, 2013.
- [497] J. Roleček, L. Pejchalová, F. J. Martínez-Vázquez, P. Miranda González, and D. Salamon, "Bioceramic scaffolds fabrication: Indirect 3D printing combined with ice-templating vs. robocasting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 1595–1602, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.006>.
- [498] M. Maas, U. Hess, and K. Rezwan, "The contribution of rheology for designing hydroxyapatite biomaterials," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 585–593, 2014.
- [499] F. Baino, J. Barberi, E. Fiume, G. Orlygsson, J. Massera, and E. Verné, "Robocasting of Bioactive SiO₂-P₂O₅-CaO-MgO-Na₂O-K₂O Glass Scaffolds," *J. Healthc. Eng.*, vol. 2019, p. 5153136, 2019, doi: 10.1155/2019/5153136.
- [500] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, "Chapter 1 - A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy," in *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, Eds. Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 1–27.
- [501] ΧΡΗΣΤΟΣ Ι. ΤΣΑΜΗΣ, "Περί Ακτινοβολιών." <http://users.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/Aktinovolies/Aktinovolies.htm>.
- [502] R. B. Miles, W. R. Lempert, and J. N. Forkey, "Laser Rayleigh scattering," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 5, pp. R33–R51, 2001, doi: 10.1088/0957-0233/12/5/201.
- [503] T. Cairns, I. G. McWilliam, R. L. Pecsok, and L. D. Shields, *Modern methods of chemical analysis. Pecsok*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [504] *Edited by Herman A . Szymanski*, vol. 2. .
- [505] D. E. Bugay and A. C. Williams, "No TitleVibrational Spectroscopy," *H. G. Brittain (ed), Phys. Charact. Pharm. Solids*, p. pp 59–91, 1995.
- [506] N. C. L. D. S. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy 3rd Edition*. 1990.
- [507] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. 2011.
- [508] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. .
- [509] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd

- Editio. Boca Raton, 2011.
- [510] T. Theophanides, “Introduction to Infrared Spectroscopy,” in *Infrared Spectroscopy*, T. Theophanides, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- [511] J. L. (viaf)163030543 McHale, *Molecular spectroscopy*, 1st ed. Upper Saddle River (N.J.): Prentice-Hall, 1999.
- [512] Ι. Α. Θ. Θεοφανίδης, “Φασματοσκοπία Δονήσεων-Συμμετρία,” Αθήνα, 1998.
- [513] Δ. Παπαγιάννης, “Μοριακή Συμμετρία και Θεωρία Ομάδων,” Ιωάννινα, 2003.
- [514] Μ. Σιγάλας, Λ. Αντώνογλου, and Ν. Χαριστός, *Μοριακή συμμετρία και θεωρία ομάδων ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2015.
- [515] P. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, vol. 32. 1998.
- [516] “physics4u.” <https://physics4u.wordpress.com/2012/06/20/100-χρόνια-από-την-ανακάλυψη-του-νόμου-bragg-σ/>.
- [517] “Μονάδα Φασματοσκοπίας Ακτίνων-X Φθορισμού (XRF).” https://old.uoi.gr/services/lab-net/net-web/XRF_gr.pdf.
- [518] A. Kishi, M. Otsuka, and Y. Matsuda, “The effect of humidity on dehydration behavior of nitrofurantoin monohydrate studied by humidity controlled simultaneous instrument for X-ray Diffractometry and Differential Scanning Calorimetry (XRD–DSC),” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 25, no. 4, pp. 281–291, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(01\)00290-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(01)00290-9).
- [519] W. Oueslati, H. Ben Rhaïem, and A. B. H. Amara, “XRD investigations of hydrated homoionic montmorillonite saturated by several heavy metal cations,” *Desalination*, vol. 271, no. 1, pp. 139–149, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.018>.
- [520] M. Ahmida, “Theoretical Review of Mössbauer Effect, Hyperfine Interactions Parameters and the Valence Fluctuations in Eu Systems,” *J. Appl. Math. Phys.*, vol. 07, pp. 254–270, 2019, doi: 10.4236/jamp.2019.71021.
- [521] Χ. Καρκαλούσος, Π., Γεωργίου, Ζ., Κρούπης, Χ., Παπαϊωάννου, Α., Πλαγεράς, Π., Σπυρόπουλος, Β., ... & Φούντζουλα, “Βασικές αρχές φωτομετρίας και χρωματομετρικών αναλύσεων,” 2015. https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5383/3/02_chapter_01.pdf.
- [522] Β. Παπαδογιάννης, Ι. και Σαμανίδου, “Ενόργανη Χημική Ανάλυση,” Θεσσαλονίκη, 1996.
- [523] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed. Verlag New York: Springer-Verlag New York, 2018.
- [524] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principes d’analyse instrumentale*. 2003.