Ewa Rysiakiewicz-Pasek

Technologia, właściwości fizyczne i zastosowania krzemionkowych szkieł porowatych

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2005

Recenzenci
Ryszard POPRAWSKI
Henryk SODOLSKI

Opracowanie redakcyjne
Alina KACZAK

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISBN 83-7085-870-8

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 432/2005.

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie 5
1. Szkła porowate 7
2. Otrzymywanie materiałów porowatych na bazie krzemionki 11
2.1. Materiał wyjściowy – szkła sodowo-borokrzemianowe 11
2.2. Technologia krzemionkowych materiałów porowatych 12
2.2.1. Otrzymywanie szkła porowatego z dwufazowych szkieł sodowo-borokrzemianowych 12
2.2.2. Otrzymywanie porowatego materiału krzemionkowego metodą zol–żel i z porowatego krzemu 13
3. Tekstura szkieł porowatych 15
3.1. Metody eksperymentalne 15
3.2. Opis tekstury szkieł porowatych 17
4. Właściwości szkieł porowatych 25
4.1. Właściwości optyczne szkieł porowatych 25
4.1.1. Metody eksperymentalne 25
4.1.2. Wyniki pomiarów i dyskusja 25
4.2. Właściwości elektryczne 31
4.2.1. Metody eksperymentalne 31
4.2.2. Wyniki i dyskusja pomiarów impedancji oraz pojemności 32
4.2.3. Spektroskopia dielektryczna 34
4.3. Właściwości mechaniczne 47
4.3.1. Metody badawcze 47
4.3.2. Wpływ wilgotności na zmiany wymiarów liniowych szkieł porowatych 49
4.3.3. Dynamiczny moduł sprężystości 53
5. Wybrane właściwości szkieł impregnowanych 55
5.1. Impregnacja szkieł porowatych i metody badawcze 55
5.2. Wyniki pomiarów i dyskusja 57
5.2.1. Wpływ koncentracji wprowadzonych substancji jonogennych i struktury szkieł porowatych na właściwości elektryczne 57
5.2.2. Wpływ modyfikacji powierzchni porów na właściwości szkieł porowatych 60
5.2.3. Badania stanu powierzchni porów poddanych specjalnej obróbce węglem 64
6. Przykłady zastosowań szkła porowatego 79
6.1. Czujnik elektrochromowy 79
6.2. Czujnik wilgotności 80
6.3. Zastosowanie szkieł porowatych w optyce 82
6.4. Zastosowanie szkieł porowatych w okulistyce 83
7. Podsumowanie 89
Bibliografia 92

WPROWADZENIE

Szkło porowate jest materiałem znanym od kilkudziesięciu lat. Mimo że Hood i Norberg [1] opisali produkcję szkła mikroporowatego prawie 65 lat temu, w ostatnich latach obserwuje się gwałtowny postęp w jego technologii i coraz większe zastosowanie. Szerokie zastosowanie szkło porowate ma dzięki rozwojowi teoretycznych i eksperymentalnych badań metastabilnej likwacji [2–5].

Początkowo szkło porowate stosowano do adsorpcji gazów. Możliwość regulowania parametrów struktury szkieł (wielkość, objętość porów), duża powierzchnia właściwa porów, termiczna i chemiczna stabilność szkła oraz prosta technologia, spowodowały, że szkła porowate znalazły się w centrum zainteresowania wielu badaczy. Zastosowanie szkieł porowatych może wynikać bezpośrednio z właściwości szkła jako materiału porowatego oraz właściwości substancji, które mogą wypełniać pory szkła.

W ostatnich latach pojawiły się nowe materiały porowate oparte na krzemionce: żelowe szkła krzemionkowe, utleniony porowaty krzem. Mimo że uzyskuje się je różnymi technikami, wykazują podobne właściwości fizyczne (np. luminescencję) i mają podobne zastosowania [6–8].

Ze względu na duże możliwości zastosowania szkieł porowatych badania ich struktury i właściwości stają się niezwykle ważne. Szkła porowate są bowiem interesujące nie tylko jako matryce do produkcji różnych elementów, ale stanowią modelowy system w podstawowych badaniach właściwości materiałów nieuporządkowanych.

Celem przedstawionej pracy jest analiza strukturalnych, optycznych, elektrycznych i mechanicznych właściwości szkła porowatego, pokazanie korelacji między tymi właściwościami i opisanie fizycznych procesów zachodzących w elementach uzyskanych z wykorzystaniem szkła porowatego.

Przedmiotem badań były szkła porowate otrzymane z dwufazowych szkieł sodowo-borokrzemianowych. Badano również krzemionkowe materiały porowate uzyskane metodą zol-żel oraz porowaty krzem poddany różnym obróbkom chemicznym.

Badania właściwości materiałów porowatych wykonano, stosując między innymi takie metody, jak: adsorpcji-desorpcji, porozymetrii, luminescencji, spektroskopii dielektrycznej. Niektóre z metod (np. metoda interferencyjna zastosowana do pomiarów zmian rozmiarów liniowych szkieł porowatych w wyniku adsorpcji wody, metoda ultradźwiękowa umożliwiająca określenie parametrów sprężystości) są oryginalne i nie

były dotychczas opisane w literaturze przedmiotu. Pokazano duże podobieństwa niektórych właściwości fizycznych materiałów porowatych uzyskanych różnymi metodami oraz rozwinięto teoretyczne modele potwierdzające te analogie. Zaproponowano nowe elementy oparte na uzyskanych szkłach porowatych.

W pierwszym rozdziale pracy przedstawiono informacje dotyczące technologii, właściwości i zastosowania szkieł porowatych oparte na danych literaturowych. Dalsze rozdziały zawierają wyniki oryginalnych prac autorki. W rozdziale drugim przedstawiono metody otrzymywania szkieł porowatych metodą tradycyjną ze szkieł dwufazowych. Wybór materiału wyjściowego, dobór parametrów technologicznych oparto na danych innych badaczy oraz na własnych doświadczeniach. Omówiono również inne techniki otrzymywania materiałów porowatych będących przedmiotem badań. Rozdział trzeci poświęcono badaniom tekstury uzyskanych szkieł porowatych: rozkładu wielkości porów, objętości oraz powierzchni właściwej porów szkieł porowatych. W celu określenia tekstury szkieł porowatych zastosowano metodę adsorpcji-desorpcji, porozymetrii rtęciowej oraz elektronowego mikroskopu skaningowego. W rozdziale czwartym przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych szkieł porowatych. Metoda relaksacji dielektrycznej została zastosowana do badań elektrycznych, a metoda luminescencji i pomiary transmisji światła do badań optycznych właściwości szkieł porowatych. Właściwości mechaniczne badanych szkieł określono nieniszczącą metodą fal ultradźwiękowych oraz metodą interferencyjną umożliwiającą określenie zmian zachodzących w szkle w wyniku zmian wilgotności otaczającej atmosfery. Rozdział piąty poświęcono badaniom właściwości szkieł porowatych po impregnacji ich różnymi substancjami. W rozdziale szóstym omówiono oryginalne urządzenia uzyskane z zastosowaniem szkieł porowatych, takie jak: czujnik wilgotności, czujnik elektrochromowy, elementy holograficzne (siatka dyfrakcyjna), element protezy gałki ocznej.

1. SZKŁA POROWATE

Przez wiele lat wszystkie szkła porowate wytwarzano ze szkieł alkaliczno-borokrzemianowych [2]. Ostatnio w wielu patentach można znaleźć informacje świadczące o możliwościach uzyskania szkła porowatego ze szkieł systemu $Na_2O–B_2O_3–GeO_2–SiO_2$ czy też $Na_2O–K_2O–PbO–SiO_2$ [9,10].

Proces otrzymywania szkieł porowatych można podzielić na kilka etapów: wybór szkła podstawowego, obróbka termiczna prowadząca do rozdziału faz (jedna faza bogata w SiO_2, druga zaś w B_2O_3 i Na_2O), ekstrakcja (ługowanie). Aby uzyskać dobrej jakości szkło porowate, muszą być spełnione określone warunki w stosunku do szkła wyjściowego: a) obie fazy muszą stanowić ciągłą, nie mieszającą się strukturę, b) faza bogata w krzemionkę powinna zawierać jak najwięcej SiO_2, c) faza sodowo-boranowa musi być łatwo rozpuszczalna w roztworze kwasu.

Decydujący wpływ na strukturę uzyskiwanych szkieł porowatych ma obróbka termiczna [11, 12]. Zwiększanie temperatury wygrzewania prowadzi do zwiększenia rozmiarów kanałów likwacyjnych [13]. Po obróbce termicznej szkło wyjściowe poddane jest procesowi ekstrakcji w roztworach kwasów. Wielu autorów stosuje jako pierwszy etap obróbkę w gorącej wodzie (363–373 K), w wyniku czego następuje usunięcie większej części alkaliów i tlenku boru. W drugim etapie stosuje się 0,1–3 N roztwory kwasów w podwyższonej temperaturze. Temperatura ługowania oraz czas są bardzo ważnymi parametrami w produkcji szkieł porowatych, gdyż od tego zależy rozpuszczalność fazy sodowo-boranowej [14–22]. Po procesie ługowania próbki szkła są przemywane w wodzie destylowanej i suszone. W wyniku ługowania fazy rozpuszczalnej w kwasie uzyskuje się perkolacyjną strukturę porowatą.

W zależności od technologii, niezależnie od konkretnych rozmiarów porów, szkła porowate dzieli się na mikroporowate i makroporowate [2]. Szkło porowate otrzymane po wyługowaniu dwufazowych szkieł alkaliczno-borokrzemianowych nazywa się mikroporowatym, podczas gdy produkty otrzymane ze szkieł mikroporowatych w rezultacie dodatkowej obróbki w zasadach noszą nazwę makroporowatych. Szkła mikro- i makroporowate charakteryzują różne rozmiary, objętość i powierzchnia właściwa porów. Znaczne różnice parametrów szkieł mikro- i makroporowatych są określone przez właściwości tekstury krzemionkowego szkieletu tych szkieł. Szkielet szkła makroporowatego jest związany geometrycznie ze strukturą dwufazowego szkła sodowo-borokrzemianowego i ma budowę gąbczastą. Szkielet szkieł mikropo-

rowatych ma strukturę gąbczasto-molekularną, uwarunkowaną obecnością koloidalnej krzemionki w porach szkieletu krzemionkowego. Parametry struktury szkieł mikroporowatych zależą od struktury likwacyjnej szkła przed wytrawieniem w kwasie i od struktury wtórnej krzemionki [12, 23]. Struktura wtórnej krzemionki zależy od takich parametrów, jak pH reagującego roztworu, jego temperatury czy rodzaj anionu [24]. W procesie ługowania w powierzchniowych i wewnętrznych warstwach próbki z powodu gradientu koncentracji reagującego roztworu i gradientu koncentracji koloidalnych cząstek SiO_2 tworzą się różne warunki tworzenia żelu kwasu krzemowego zapełniającego pory szkieletu krzemionkowego [15].

Dodatkowa obróbka szkieł mikroporowatych w zasadach powoduje rozpuszczenie wysokodyspersyjnej krzemionki i wydalenie jej z porów szkieletu krzemionkowego. Przy całkowitym wydaleniu wtórnej krzemionki następuje znaczne zwiększenie rozmiarów porów do wielkości uwarunkowanych składem szkła wyjściowego i reżimem obróbki cieplnej. Większe możliwości regulowania struktury szkieł makroporowatych osiąga się przez stosowanie bitermicznej obróbki szkieł wyjściowych oraz obniżenie (poniżej 293 K) temperatury roztworu alkalicznego [24–27]. Innym sposobem regulowania tekstury szkieł makroporowatych może być dłuższa obróbka w roztworach alkalicznych. Zachodzi wówczas nie tylko wydalenie wtórnej krzemionki, ale rozpuszczenie ścianek samego szkieletu krzemionkowego, a w następstwie tego zwiększenie objętości porów i ich promieni [28].

W szkielecie porowatego szkła krzemionkowego mogą pojawiać się także ultrapory o rozmiarach kilku angstremów. Występowanie ultraporów jest związane z obecnością boru w fazie krzemionkowej dwufazowego szkła. Ilość boru w fazie krzemionkowej określona jest przez skład szkła wyjściowego i reżim jego obróbki termicznej, im więcej boru występuje w szkle wyjściowym, tym więcej pojawia się go w fazie krzemionkowej (w porównaniu ze składem z mniejszą zawartością boru i obróbce w tej samej temperaturze). Dla szkła wyjściowego o tym samym składzie (przed obróbką termiczną) ilość boru w fazie krzemionkowej szkła dwufazowego (po obróbce) jest tym większa, im wyższa jest temperatura obróbki termicznej. Podczas obróbki w kwasie bor zostaje wyługowany z fazy krzemionkowej, co powoduje tworzenie ultraporów: kanałów o rozmiarach molekularnych [29].

Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), biorąc pod uwagę wielkość porów, wprowadziła klasyfikację materiałów porowatych na:

- mikroporowate – średnica porów mniejsza niż 2 nm,
- mezoporowate – średnica porów od 2 do 50 nm,
- makroporowate – średnica porów powyżej 50 nm.

Modyfikacja parametrów tekstury szkieł porowatych jest możliwa nie tylko przez zmianę warunków obróbki termicznej i chemicznej, ale także przez zmianę składu chemicznego szkła wyjściowego. Pokazano, że drogą modyfikacji składu (dodanie tlenków Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 do szkła sodowo-borokrzemianowego) możliwe jest kontrolowanie właściwości powierzchni szkieł, stopnia wypłukania fazy boranowej i w ten sposób formowania rozmiaru, kształtu i sumarycznej objętości porów

[30]. Stwierdzono, że dodanie natomiast do szkła wyjściowego fluoru powoduje wzrost rozmiarów porów i zmniejszenie powierzchni właściwej [31].

Szkła porowate są obiektem zainteresowania wielu badaczy, dzięki temu, że ich parametry, zależnie od zastosowania, można zmieniać w szerokim zakresie. Szkła porowate, z zadanymi od kilku do kilkuset nanometrów porami, znalazły zastosowanie jako półprzepuszczalne membrany do rozdzielenia ciekłych mieszanin przez odwrotną osmozę. Roztwór przenika przez porowatą membranę, która umożliwia przejście molekułom rozpuszczalnika, a zatrzymuje molekuły roztworu lub jony. Metodę tę zastosowano do odsalania wody morskiej i regeneracji ścieków wodnych [32, 33]. Szkła porowate używa się w katalizie chemicznej jako podlegające regeneracji nośniki katalizatorów [34]. W ostatnich latach szkła porowate stosuje się również w katalizie biochemicznej, jako nośniki nieruchomych enzymów, co zostało wykorzystane w przemyśle spożywczym, biochemii i medycynie [35, 36]. Proszki i włókna szkła porowatego mają szerokie zastosowanie jako stałe adsorbenty w gazowej i ciekłej chromatografii [37–40].

Szkła porowate stosuje się również w inżynierii elektrycznej. Przez wprowadzenie do szkła mikroporowatego cieczy organicznych otrzymuje się termometry węglowe [41, 42]. Innym przykładem zastosowania szkła mikroporowatego jest możliwość otrzymania materiału nadprzewodzącego przez impregnację szkła odpowiednimi metalami lub stopami [43].

Szkła porowate mają bardzo dobre zastosowanie w urządzeniach optycznych i optoelektronicznych. Metoda impregnacji szkła porowatego znana jest od wielu lat [44], lecz ostatnie dwie dekady przyniosły intensywne badania nad wprowadzeniem do szkła porowatego organicznych i nieorganicznych molekuł barwników. Molekuły te wykazują pewne osobliwości w spektralnej absorpcji, fluorescencji i widmach ramanowskich. Szkła porowate impregnowane tymi molekułami mogą być zastosowane jako czujniki gazowe [45]. Wprowadzenie do szkieł porowatych barwników laserowych daje możliwość produkcji stałych laserów [42, 46, 47]. Szkło porowate coraz częściej zaczyna być stosowane również jako materiał do zapisu informacji optycznej. W tym celu w szkle porowatym należy wytworzyć obszary o różnej gęstości optycznej. Można to wykonać przez pokrycie powierzchni porów footorezystorem i następnie wykonanie kolejnych fotochemicznych procesów zapisu. Metoda ta została wykorzystana w produkcji hologramów i soczewek gradientowych [48–51]. Szkła porowate są produktem wyjściowym do wytworzenia mikrooptycznych elementów: wysokoaperturowych mikrosoczewek i mikroobiektywów, które mogą być zastosowane w liniach światłowodów optycznych, w urządzeniach optyki zintegrowanej, w technice laserowej. Do tworzenia mikroptycznego elementu zastosowano proces lokalnego spiekania szkła porowatego metodą laserową. Rozpatrywana metoda umożliwia uzyskanie mikrooptycznych elementów o wysokiej jakości w sposób szybki i dający możliwość minimalizacji rozmiarów elementu mikrooptycznego [42]. Szkło porowate wypełnione ciekłymi kryształami może być użyte do produkcji płaskich ekranów, a także do hologramów [3, 52].

W wyniku konsolidacji szkieł porowatych w wysokiej temperaturze uzyskuje się szkło kwarcowe [53, 54]. Spiekanie szkieł porowatych wypełnionych odpowiednimi

komponentami daje możliwość otrzymania materiałów o określonych właściwościach. W wyniku impregnacji szkła porowatego roztworem miedzi i srebra, a następnie rozworami halogenków i konsolidacji otrzymano szkło fotochromowe [55].

Szerokie zastosowanie szkieł porowatych do różnych celów spowodowało konieczność badania struktury szkieł porowatych. Jednocześnie z badaniami wpływu parametrów procesu technologicznego na teksturę szkła porowatego [11–28] prowadzono badania właściwości szkła oraz materiałów kompozytowych uzyskanych w wyniku wprowadzenia do szkieł porowatych różnych materiałów. Przez modyfikację termiczną lub chemiczną powierzchni porów można zmieniać właściwości adsorpcyjne szkieł porowatych [56–59]. W związku z zastosowaniem w optyce szkieł porowatych zbadano wiele ważnych optycznych charakterystyk: transmisję światła, współczynnik załamania, dwójłomność [60–67]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie badaniami właściwości substancji wprowadzonych do porów szkła. Właściwości materiałów zamkniętych wewnątrz nanometrowych rozmiarów porów mogą być modyfikowane. Począwszy od lat osiemdziesiątych XX wieku podjęto systematyczne badania przejść fazowych (topnienie/krzepnięcie) w wodorze, helu, neonie, ksenonie, tlenie, argonie i w kompleksowych materiałach nieorganicznych i organicznych wprowadzonych do szkła porowatego [68–75]. Wielu badaczy, traktując szkła porowate jako nieuporządkowane porowate materiały, określało morfologię porów na podstawie teorii fraktali [76, 77]. Prace eksperymentalne wskazują, że wiele materiałów porowatych wykazuje struktury fraktalne [78, 79]. Reakcje chemiczne między zaadsorbowaną wodą i powierzchnią porów, obecność w porach żelu krzemionkowego mogą znacznie modyfikować morfologię powierzchni porów w szkłach krzemionkowych. Większość informacji dotycząca morfologii porów była uzyskana z transmisyjnego mikroskopu elektronowego, techniki adsorpcji, rozpraszania rentgenowskiego pod małymi kątami [80–87]. Analiza rozpraszania promieni X i neutronów (SAXS i SANS) pod małymi kątami dla suchego szkła Vycor (techniczna nazwa szkła porowatego wysokokrzemionkowego) wykazała, że szkło ma powierzchnię z wymiarem fraktalnym $D_f \sim 2{,}5$ [88]. Jednakże w wielu innych badaniach nie wykazuje się właściwości fraktalnych powierzchni w nasyconych wodą próbkach szkła Vycor. W pracach [83, 88–90] pokazano, że taka powierzchnia fraktalna może być „defraktalizowana" przez warstwy zaadsorbowanej wody. Już mała zawartość wody ~3% jest wystarczająca do uzyskania gładkości powierzchni.

Pomimo dużej liczby prac dotyczących szkieł porowatych, aktualne są badania mające na celu poszukiwanie nowych zastosowań w połączeniu z podstawowymi badaniami właściwości szkieł. W niniejszej pracy przedstawiono kompleksowe badania wybranych szkieł porowatych od technologii, badań tekstury uzyskanych szkieł, określenia stanu powierzchni porów, modyfikacji powierzchni porów, wprowadzeniu różnych substancji do porów aż do otrzymania konkretnych elementów uzyskanych z zastosowaniem wybranych szkieł porowatych [91–95, 101, 111, 112, 114, 122, 131–133, 135–138, 143, 144, 146, 159, 160, 167, 168]. Według rozeznania autorki ani w kraju, ani za granicą nie wykonano badań obejmujących zakres przedstawionej pracy.

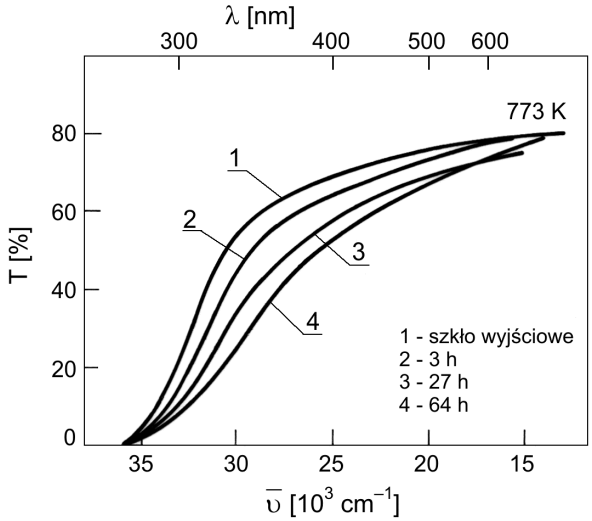
2. OTRZYMYWANIE MATERIAŁÓW POROWATYCH NA BAZIE KRZEMIONKI

2.1. MATERIAŁ WYJŚCIOWY – SZKŁA SODOWO-BOROKRZEMIANOWE

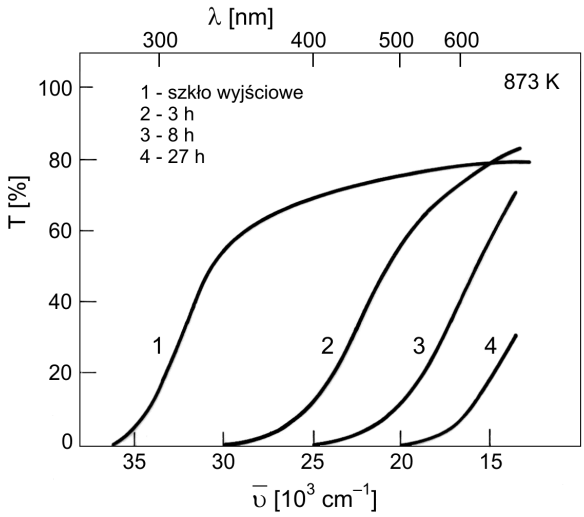
Przedstawione w pracy wyniki badań wykonano dla szkieł porowatych uzyskanych z dwóch szkieł sodowo-borokrzemianowych. Skład chemiczny (w % wag.) szkieł wyjściowych podano w tabeli 1. Wyjściowe szkło 2 było homogeniczne, podczas gdy w szkle 1 stwierdzono separację faz powstałą już w trakcie procesu wytworzenia szkła.

Tabela 1. Skład chemiczny szkieł wyjściowych (% wag.)

Nr szkła	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
1	58,12	34,38	7,36	0,14
2	62,6	30,4	7,0	–



Rys. 1. Zależność współczynnika transmisji od długości fali (liczby falowej) dla szkła 1 poddanego obróbce termicznej (773 K) w różnym czasie [91]



Rys. 2. Zależność współczynnika transmisji od długości fali (liczby falowej) dla szkła 1 poddanego obróbce termicznej (873 K) w różnym czasie [91]

Szkła wyjściowe poddano obróbce termicznej w różnych warunkach. Widma transmisji szkła 1, po obróbce termicznej w temperaturach 773 K i 873 K (rys. 1 i 2), wskazują, że rozpraszanie, spowodowane pojawieniem się w szkle niejednorodności, wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania. Obserwacje wizualne potwierdzają uzyskane rezultaty. Przeźroczyste szkło wyjściowe staje się coraz bardziej mleczne. Wartość współczynnika transmisji maleje, co wskazuje, że w objętości badanych próbek pojawiają się niejednorodności o rozmiarach porównywalnych z długościami fali w obszarze światła widzialnego.

2.2. TECHNOLOGIA KRZEMIONKOWYCH MATERIAŁÓW POROWATYCH

2.2.1. OTRZYMYWANIE SZKŁA POROWATEGO Z DWUFAZOWYCH SZKIEŁ SODOWO-BOROKRZEMIANOWYCH

Szkło wyjściowe poddano obróbce termicznej w różnej temperaturze (763–933 K), stosując różny czas wygrzewania (24–165 h). Po wygrzewaniu szkła były ługowane w 0,5 N roztworze kwasu solnego w temperaturach 323–343 K w czasie 0,25–2 godzin i w wodzie destylowanej w czasie 0,5–72 godzin, w tym samym zakresie temperatury. Część szkieł wyjściowych 2 poddana była dodatkowo wstępnej obróbce w wodzie destylowanej w temperaturze 333K w czasie 0,67 godziny. Otrzymane w ten sposób szkła porowate były suszone w temperaturze 413–453 K (0,5 h). W celu usu-

nięcia żelu krzemionkowego szkła porowate poddano dodatkowej obróbce w 0,5 N roztworze KOH („obróbka w KOH") w temperaturze pokojowej w czasie 2 godzin.

Tabela 2. Warunki obróbki termicznej i chemicznej w celu otrzymania badanych szkieł porowatych

Szkło porowate	Szkło wyjściowe	Obróbka termiczna (temperatura, K czas, h)	Obróbka chemiczna (temperatura, K czas, h) H_2O	HCl	H_2O	KOH
I	1	–	–	323–333 / 0,8		–
II		923–933 / 22	–	323–333 / 0,8		–
A	2	763 / 165	333 / 0,67	333 / 1	333 / 1	–
B		763 /165	333 / 0,67	333 / 1	333 / 1	293 / 0,33
C		923 /100	333 / 0,67	333 / 1	333 / 1	–
D		923 / 100	333 / 0,67	333 / 1	333 / 1	293 / 0,33

Badania zależności porowatości szkła otrzymanego ze szkła wyjściowego 1 od czasu ługowania wykazały, że zwiększanie czasu przetrzymywania próbki szkła w kwasie powoduje początkowo wzrost porowatości. Dla czasu ługowania 0,4–0,5 godziny porowatość szkła osiąga stałą wartość [92]. Porowatość wyznaczano na podstawie względnego ubytku masy próbki po zakończeniu procesu technologicznego. Rozmiary szkieł nie zmieniły się po procesie ługowania. W tabeli 2 przedstawiono najbardziej optymalne parametry procesu technologicznego. Większość prezentowanych badań wykonano dla szkieł uzyskanych według opisanej technologii. W dalszej części pracy szkła porowate oznaczono jako I, II, A, B, C i D (tabela 2). W przypadku zastosowania innych niż podano w tabeli warunków procesu technologicznego informacje o tym podano w odpowiednim rozdziale.

Badania właściwości szkieł wykonano dla dwóch typów próbek: szkła na wskroś porowate oraz struktury dwuwarstwowe składające się z warstwy szkła porowatego na podłożu ze szkła wyjściowego. Grubość warstwy porowatej zależała od czasu obróbki chemicznej (0,08–0,5 h) i mieściła się w przedziale od 50 μm do 260 μm.

2.2.2. OTRZYMYWANIE POROWATEGO MATERIAŁU KRZEMIONKOWEGO METODĄ ZOL–ŻEL I Z POROWATEGO KRZEMU

Wysokokrzemionkowe próbki porowate uzyskano metodą zol-żel przez hydrolizę tetraetoksysilanu (TEOS). Wyjściowy roztwór zawierał TEOS i wodę w stosunku molowym 1:4 oraz jako katalizator kwas solny o stężeniu 30–70%. Roztwór energicznie mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę, a następnie ulegał polimeryzacji w pojemnikach plastikowych przez 100 godzin. Uzyskane próbki suszono w piecu, w którym temperatura powoli wzrastała do 873 K [93].

Aby uzyskać cienką warstwę porowatego krzemu, zaproponowano oryginalną metodę wyładowania iskrowego [94]. Przyłożenie ujemnego napięcia do igły krzemowej, umieszczonej w odległości 7 mm od polerowanej płytki krzemu, i zastosowanie prądu o natężeniu 0,5 mA, w ciągu godziny umożliwiło uzyskanie na powierzchni płytki warstwy porowatej o grubości 20 μm. Porowaty krzem uzyskiwano również metodą tradycyjną przez anodyzację krystalicznego krzemu typu *p* (1 Ω·cm i 30 Ω·cm) w roztworze składającym się z 49% kwasu fluorowodorowego, alkoholu i wody w stosunku objętościowym 1:2:1 [95]. Na płytce krzemu o grubości 300 μm otrzymano warstwę o grubości 20–30 μm. Utlenianie warstwy porowatego krzemu prowadzono w parze wodnej w standardowym piecu utleniającym w temperaturze 1023 K.

3. TEKSTURA SZKIEŁ POROWATYCH

3.1. METODY EKSPERYMENTALNE

Najczęściej stosowane metody pomiaru parametrów tekstury (powierzchnia właściwa, objętość, rozmiar porów) oparte są na adsorpcji gazów [96-100]. Pierwsze równanie wiążące ilość (objętość) zaadsorbowanego gazu z jego ciśnieniem w stałej temperaturze, czyli równanie izotermy, podał Langmuir. Przyjął on, że siły wiążące zaadsorbowane cząsteczki gazu maleją gwałtownie w miarę zwiększania odległości od powierzchni. W związku z tym, adsorpcji mogą ulegać jedynie te cząsteczki, które uderzają w nieosłoniętą powierzchnię ciała stałego, tworząc na nich warstwę jednocząsteczkową.

Równanie Langmuira odegrało doniosłą rolę w rozwoju adsorpcji i przyczyniło się do wyprowadzenia przez Brunauera, Emmetta i Tellera równania opisującego adsorpcję wielowarstwową. Podstawowym założeniem teorii Brunauera, Emmetta, Tellera (BET) jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z tą teorią przy adsorpcji pary cząsteczka trafiająca na zajęte miejsce powierzchni adsorbenta nie opuszcza go natychmiast, lecz tworzy kompleks adsorpcyjny. Brunauer, Emmett i Teller przeprowadzili rozważania kinetyczne i otrzymali równanie izotermy adsorpcji wielowarstwowej. Równanie to znajduje powszechne zastosowanie do wyznaczenia powierzchni właściwej.

Harkins i Jura zaproponowali izotermę adsorpcji opartą na teorii tworzenia się błony adsorbatu na powierzchni adsorbentu.

Powierzchnia i objętość mikroporów mogą być obliczone metodą wykresu *t* (*t*-plot). Krzywa *t* przedstawia zależność objętości zaadsorbowanego gazu od statystycznej grubości zaadsorbowanej cienkiej warstwy odpowiadającej określonym ciśnieniom. Uzyskuje się ją z izotermy adsorpcji. Statystyczna grubość błony (oznaczana *t*) obliczona jest z równania Harkinsa–Jury.

Barrett, Joyner i Halenda oparli analizę związku między izotermą ciekłego azotu i rozkładem objętości porów oraz powierzchnią na założeniu, że równowaga między dwoma fazami gazem i substancją zaadsorbowaną jest określona przez dwa mechanizmy: fizyczną adsorpcją na ściankach porów oraz kapilarną kondensacją wewnątrz objętości kapilary. Na podstawie danych eksperymentalnych ustalili zależność między

objętością kapilarnej kondensacji i względnym ciśnieniem. Równanie to umożliwia praktyczne obliczenie rozkładu objętości porów w zależności od rozmiaru porów.

W zależności od kształtu izotermy oraz wielkości porów do obliczania objętości i powierzchni właściwej porów stosuje się różne metody.

Do wyznaczania wielkości otwartych porów najczęściej stosuje się równanie Kelvina oraz metodę porozymetrii.

Do mierzenia efektywnych rozmiarów kapilar (porów) służy desorpcyjna gałąź izotermy. Każdy punkt desorpcyjnej gałęzi pętli histerezy przedstawia wielkość adsorpcji i odpowiedniego ciśnienia względnego. Znając wielkość adsorpcji i objętość molową cieczy, otrzymuje się objętość zapełnionych cieczą kapilar. Z odpowiadającego tej objętości ciśnienia względnego i równania Kelvina uzyskuje się wzór określający efektywny promień menisku kulistego/cylindrycznego w kapilarze. Równanie Kelvina wyprowadzono na podstawie zależności opisującej związek między prężnością pary nad wklęsłym meniskiem cieczy a promieniem krzywizny menisku.

Większość rozważań dotyczących obliczeń rozmiarów porów prowadzono na modelowym środowisku, po założeniu występowania porów o jednym rozmiarze. Takiemu materiałowi odpowiada gładka izoterma (bez załamań, przegięć). W wielu rzeczywistych ciałach stałych, ze względu na obecność porów o różnych rozmiarach, kształt izotermy adsorpcji–desoprcji odbiega od krzywej modelowej. Roberts zaproponował podział izotermy na 10 równych części, w których krzywa zmienia się dostatecznie gładko. Ze względu na to, że zmiany wielkości ciśnienia względnego, odpowiadające porom o różnych rozmiarach, mogą zachodzić z różną szybkością, dokładność rezultatów zależała od rozmiarów porów. W celu uzyskania dokładniejszych wyników zaproponowano podział izotermy na nierówne części (zmodyfikowana metoda Robertsa).

W metodzie porozymetrii rtęciowej wykorzystuje się to, że rtęć nie zwilża większości ciał stałych. W związku z tym nie penetruje wnętrza porów. Aby zjawisko to wystąpiło, konieczne jest zastosowanie ciśnienia zewnętrznego. Podstawą metody stanowi związek pomiędzy wartością tego ciśnienia a rozmiarem porów. Washburn zauważył, że związek ten można otrzymać z równania kapilarności, tj. równania Younga–Laplace'a. W wyniku pomiaru otrzymuje się wykres obrazujący objętość rtęci wciskanej w pory próbki w funkcji ciśnienia, pod którym ten proces zachodzi. Ciśnienie to można przeliczyć na rozmiar penetrowanych porów za pomocą równania Washburna.

W przedstawionej pracy parametry tekstury szkieł porowatych określono metodą adsorpcji-desorpcji oraz porozymetrii. Pomiary adsorpcji-desorpcji par azotu w temperaturze 77,35 K wykonano na wielofunkcyjnej aparaturze do pomiarów powierzchni właściwej i porowatości ASAP 2010 firmy Micromerics. Przed analizą próbki szkieł były desorbowane w temperaturze 573 K pod próżnią 10^{-7} mm Hg przez 24 godziny. Izotermy adsorpcji i desorpcji wykonano w zakresie ciśnień względnych p/p_0 od 1· 10^{-7} do 1. Opis tekstury szkieł oparto na otrzymanych izotermach adsorpcji i desorpcji, wykorzystując do obliczeń poszczególnych parametrów następujące metody:

- powierzchnia właściwa: metoda Brunauera–Emmetta–Tellera – BET,
- powierzchnia mezoporów: metoda Barretta–Joynera–Halendy – BJH,

- powierzchnia mikroporów: metoda *t*,
- objętość mikroporów: metoda *t*,
- objętość mezoporów: metoda BJH (z krzywej adsorpcji i desorpcji).

Rozmiary porów określano również z izoterm adsorpcji desorpcji par toluenu, alkoholu lub wody, stosując teorię Robertsa [99, 100]. Układ pomiarowy składał się ze standardowej wagi analitycznej umieszczonej w komorze próżniowej. Ciśnienie par adsorbentu zmieniano od 0,1 Tr do wartości saturacji w temperaturze pokojowej. Przed pomiarami próbki poddawane były działaniu par toluenu w celu usunięcia pozostałej zaadsorbowanej wody na powierzchni porów i system był ponownie odpompowywany.

Metody adsorpcji–desorpcji stosuje się przede wszystkim do obliczenia rozmiarów małych porów (mikro- i mezo- według klasyfikacji IUPAC). Parametry tekstury (powierzchnię wewnętrzną – *S*, całkowitą objętość – *V* oraz rozmiar porów) szkieł zawierających mezo- i makropory określono na podstawie pomiarów wykonanych na porozymetrze rtęciowym Pascal 440 firmy Carbo Erba. Próbki przed analizą poddawane były odgazowywaniu w aparacie Macropores 120 (Carbo Erba).

W przedstawionych danych tekstury szkieł i w dalszej części pracy przez pojęcie „rozmiar" porów rozumiano średnicę porów ($d = 2r$).

Porowatość próbek szkieł porowatych określono metodą wagową. Pomiary wykonano dla próbek szkła porowatego na wskroś.

3.2. OPIS TEKSTURY SZKIEŁ POROWATYCH

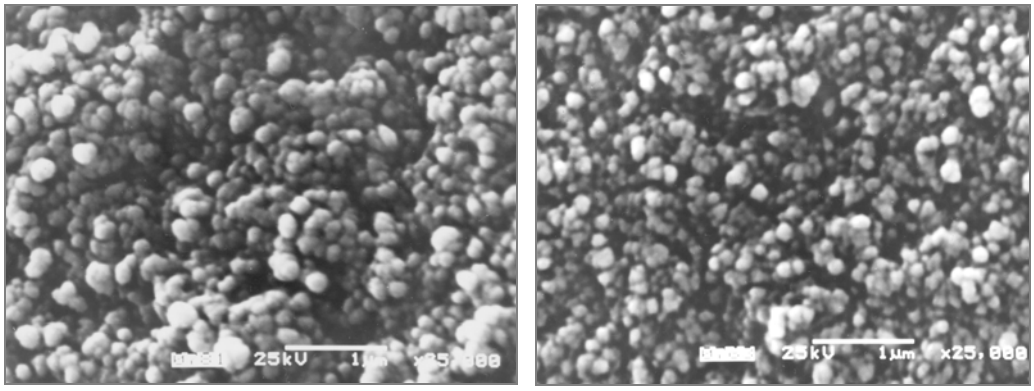
Standardową metodą badania tekstury szkieł jest mikroskopia elektronowa. Na podstawie zdjęć uzyskanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 3) uzyskane szkła porowate, ze względu na rozmiary porów, można podzielić na dwie grupy:

- szkła I, II, A i B – rozmiar porów < 80 nm,
- szkła C i D – rozmiar porów > 80 nm.

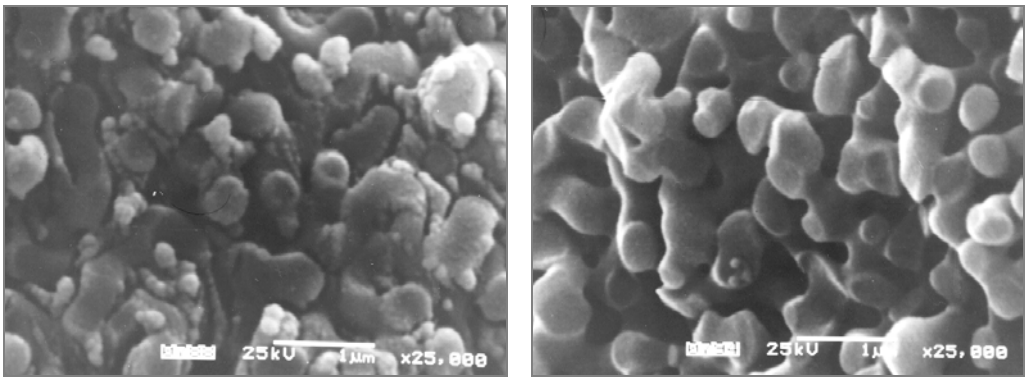
Należy zaznaczyć, że proces technologiczny tak prowadzono, że szkła I, II, A i C zawierają wewnątrz porów żel krzemionkowy, w szkłach B i D natomiast żel krzemionkowy został częściowo usunięty.

Wartości parametrów tekstury szkieł A, B, I i II uzyskanych metodą adsorpcji-desorpcji azotu przedstawiono w tabeli 3. Podano wartości powierzchni S_{BET}, powierzchnie i objętości mezoporów obliczone z gałęzi adsorpcyjnej ($S_{mezo\text{-}ads}$, $V_{mezo\text{-}ads}$) i desorpcyjnej ($S_{mezo\text{-}des}$, $V_{mezo\text{-}des}$) w zakresie średnic porów od 1,7 nm do 300 nm za pomocą równania BJH, powierzchnie i objętości mikroporów (S_{mikro}, V_{mikro}) oraz sumaryczną objętość porów pod ciśnieniem $p/p_0 = 0{,}967$ (V_{sing}).

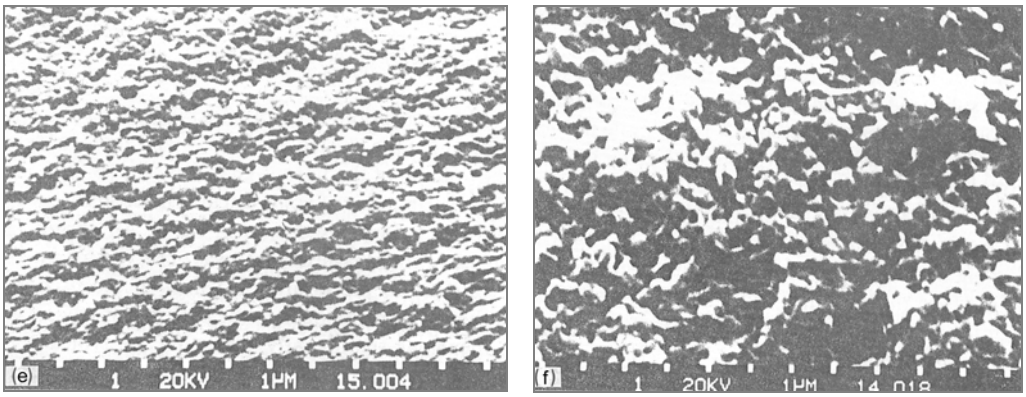
a) b)



c) d)



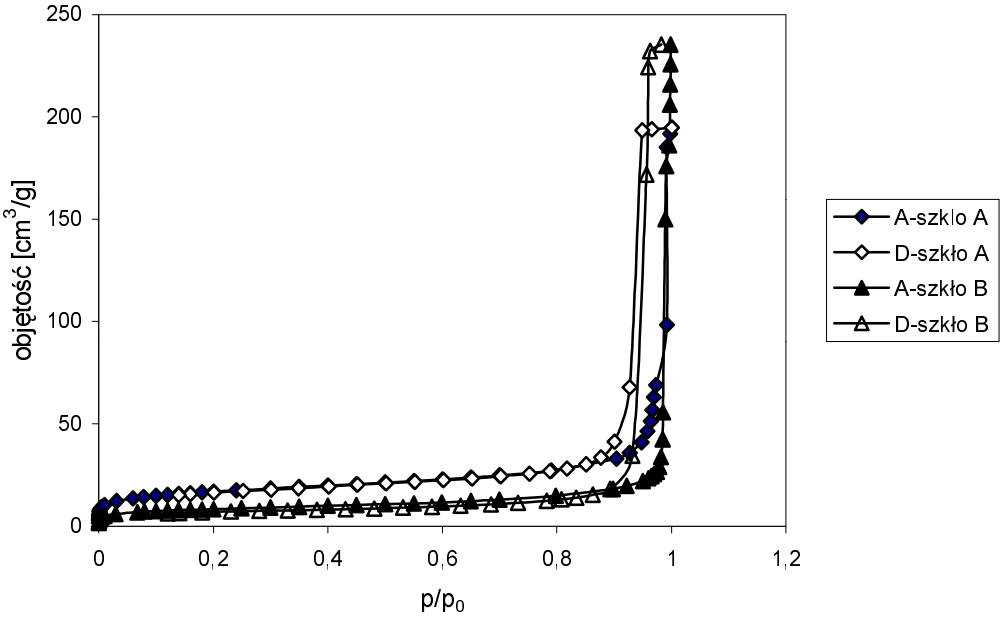
e) f)



Rys. 3. Obrazy mikroskopowe przełomu próbek szkła porowatego: a) A, b) B, c) C, d) D, e) I, f) II

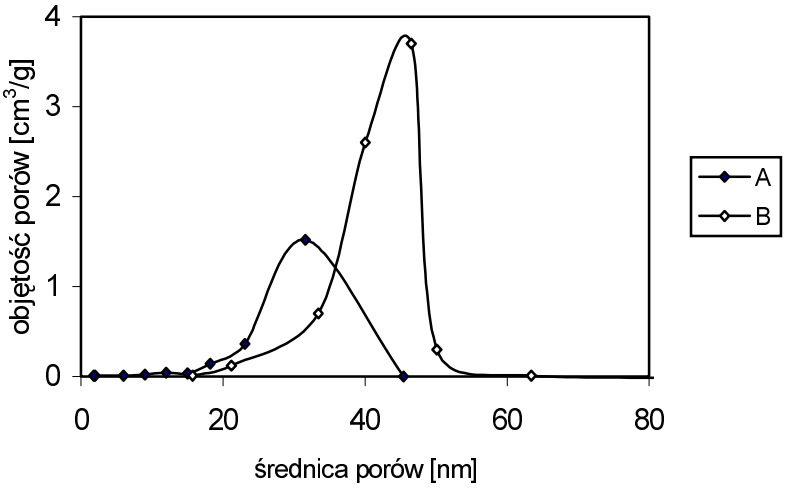
Tabela 3. Parametry tekstury szkieł uzyskane metodą adsorpcji-desorpcji (szkła A, B, I, II) i porozymetrii rtęciowej (szkła A, B) oraz porowatości badanych próbek

Parametr/ szkło Adsorpcja–desorpcja	A	B	I	II
S_{BET}, m^2/g	54,7	27,1	79,4	42,3
$S_{mezo\text{-}ads}$, m^2/g	29,1	15,4	70,7	22,4
$S_{mezo\text{-}des}$, m^2/g	41,0	41,3	83,8	27,8
S_{mikro}, m^2/g	10,9	4,8	14,7	7,32
V_{sing}, cm^3/g	0,299	0,359	0,305	0,045
$V_{mezo\text{-}ads}$, cm^3/g	0,282	0,281	0,304	0,039
$V_{mezo\text{-}des}$, cm^3/g	0,292	0,364	0,303	0,043
V_{mikro}, cm^3/g	0,007	0,003	0,006	0,002
$Rozmiar_{des}$, nm	32	47	30	64
Porozymetria				
S, m^2/g	36,9	28,9		
V, cm^3/g	0,311	0,440		
Rozmiar, nm	30	45		
Porowatość, %	38	48	30	32



Rys. 4. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu dla szkła porowatego A i B (A – adsorpcja, D – desorpcja)

Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu dla próbek A i B przedstawiono na rysunku 4. Na podstawie klasyfikacji IUPAC izotermy adsorpcji są izotermami typu IV z pętlą histerezy H–1. Jak widać z tabeli 3 powierzchnia właściwa szkła A wynosi 54,7 m^2/g, co odpowiada dużej adsorpcji azotu w zakresie niskich ciśnień względnych p/p_0. W próbce obecne są mikropory, a ich powierzchnia wynosi 10,9 m^2/g. Analiza rozkładu objętości mezoporów (z gałęzi desorpcji) w funkcji ich średnic wskazuje na obecność dominującej populacji porów o rozmiarach 10–40 nm z maksimum dla 32 nm (rys. 5). Powierzchnia właściwa szkła B wynosi 27,1 m^2/g i jest o połowę mniejsza w porównaniu do szkła A. Odpowiada to mniejszej sorpcji azotu w zakresie niskich ciśnień p/p_0. W tej próbce obecne są również mikropory, a ich powierzchnia wynosi 4,8 m^2/g. Analiza rozkładu objętości mezoporów szkła B w funkcji ich średnic (rys. 5) wskazuje na obecność dominującej populacji porów o rozmiarach 15–60 nm, przy czym krzywa populacyjna rozkładu wykazuje ostre maksimum w tym zakresie średnic (47 nm). Mniejsza powierzchnia właściwa, występowanie wyraźnego maksimum na krzywej rozkładu rozmiarów porów oraz jego przesunięcie w stronę większych średnic w porównaniu ze szkłem A jest związane z wydaleniem żelu krzemionkowego.

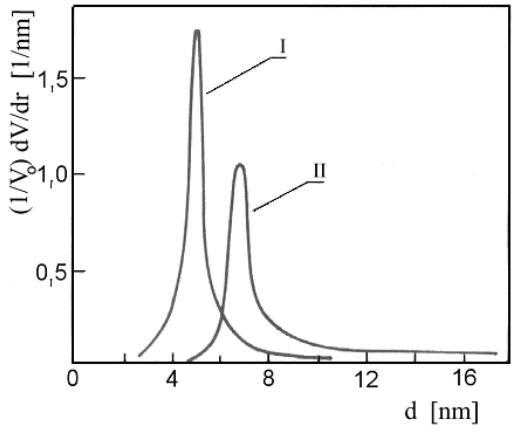


Rys. 5. Rozkład rozmiarów porów w szkłach A i B

W szkle I i II, podobnie jak w szkłach A i B, dominują mezopory. Krzywa rozkładu rozmiarów porów w szkle I wykazuje ostre maksimum w obszarze 30 nm. Analiza rozkładu objętości mezoporów dla szkła II w funkcji ich średnic wskazuje na obecność dominującej populacji porów o rozmiarach 4–200 nm bez ostrego maksimum.

Pomiary adsorpcji i desorpcji par toluenu, alkoholu lub wody wykazują obecność w szkłach A, B, I i II porów o rozmiarach 4–7 nm. Izotermy adsorpcji-desorpcji dla szkieł I i II mają formy typowe dla istnienia mikro- i mezoporów w objętości badanych próbek. Rozkład rozmiarów porów obliczony w szkłach I, II według teorii Robertsa pokazano na rysunku 6. Gwałtowny wzrost masy mierzonej próbki obserwowany dla ciśnień odpowiadających saturacji użytego adsorbentu wskazuje na obecność

rów o wymiarach znacznie większych. Objętościowy udział tych porów nie przekracza 5% całej objętości zajmowanej przez pory dla szkła I. Typowy rozmiar małych porów w tych szkłach wynosi 4–5 nm. Rozmiar porów w szkle II osiąga wartość 7 nm, podczas gdy objętość zajmowana przez większe pory jest większa i wynosi 20%. Obecność większych porów potwierdzają zdjęcia uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego (rys. 3) oraz przedstawione dane uzyskane metodą adsorpcji-desorpcji azotu.



Rys. 6. Rozkład rozmiarów porów w szkłach I i II [101]

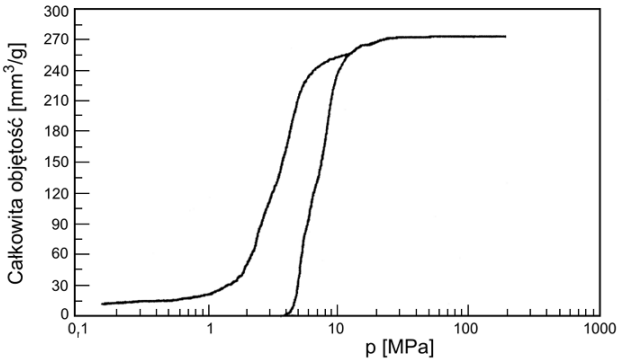
Izotermy adsorpcji azotu uzyskane dla szkieł C i D są izotermami typu II. Charakter izotermy adsorpcji dla szkła C wskazuje na obecność w szkle mikroporów (ich powierzchnia wynosi 64 m^2/g) oraz mezoporów o rozmiarach mieszczących się w zakresie 4–300 nm. Izoterma adsorpcji dla szkła D ma przebieg charakterystyczny dla ciał makroporowatych.

Tabela 4. Wartości parametrów tekstury szkieł C i D uzyskane metodą porozymetrii rtęciowej oraz porowatości

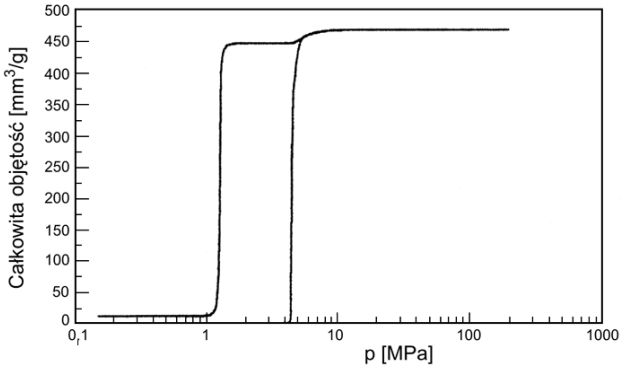
Parametr \ Szkło	C	D
Powierzchnia właściwa, m^2/g	9,1	5,9
Całkowita objętość, cm^3/g	0,273	0,470
Średni rozmiar, nm	274	320
Porowatość, %	37	48

Parametry tekstury szkieł C i D wyznaczono z pomiarów porozymetrycznych i przedstawiono w tabeli 4. Zależność całkowitej objętości porów od ciśnienia rtęci oraz od rozmiarów porów dla szkieł C i D przedstawiono na rys 7a, b, c. Charakter krzywej rozkładu porów w szkle C (obecność porów w dużym zakresie od 40 do 360 nm) jest związany z obecnością w szkle C żelu krzemionkowego, który może powodować efekt blokujący penetrację rtęci.

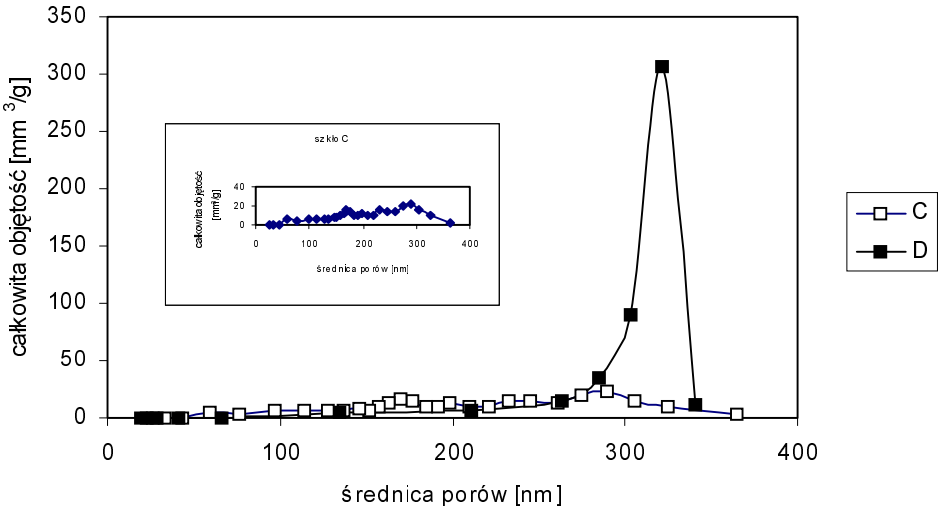
a)



b)



c)



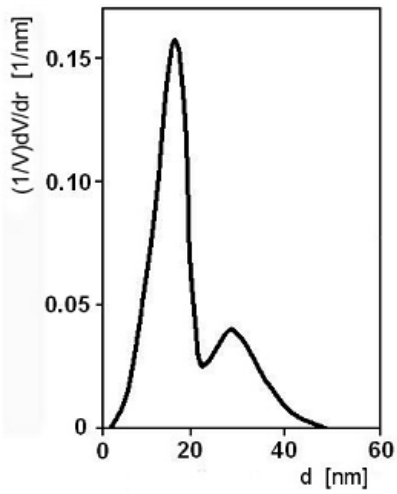
Rys. 7. Zależność całkowitej objętości porów od ciśnienia rtęci dla szkła:
a) C, b) D, c) rozkład wielkości porów dla szkła C i D

W celu porównania wartości parametrów tekstury szkieł uzyskanych metodą adsorpcji–desorpcji i porozymetrii rtęciowej w tabeli 3 pokazano rezultaty uzyskane tymi metodami. Pomiary wykonano dla szkła A i B, gdyż zakres pomiarowy obu metod pokrywa się z obszarem wartości parametrów tekstury tych szkieł. Uzyskane rezultaty z porozymetru rtęciowego i z gałęzi desorpcji izotermy azotu są bardzo zbliżone.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, że zastosowanie różnych metod jest konieczne do określenia właściwości tekstury badanych szkieł. Rezultaty uzyskane różnymi metodami dają dokładny obraz tekstury mikro-, mezo- i makroporowatych szkieł.

Zdjęcia przełomu szkieł porowatych otrzymane za pomocą mikroskopu elektronowego dały możliwość nie tylko określenia rozmiarów dużych porów, porównania tekstury szkieł uzyskanych z różnych szkieł wyjściowych poddanych różnym warunkom obróbki termiczno-chemicznej, ale pozwoliły także na określenie wymiarów fraktalnych. W skali między 20 nm i 200 nm szkła porowate I i II wykazują właściwości fraktalne. Wymiary fraktalne nieskończonego perkolacyjnego klastera występującego w objętości szkła I (rys. 3e) i szkła II (rys. 3f) są odpowiednio równe 2,91 i 2,85 [101]. Uzyskany wynik jest zgodny z badaniami tekstury szkieł, które wskazują na bardziej rozwiniętą strukturę porów w szkle I (tabela 3).

W celu uniknięcia problemów wynikających z różnego kryterium klasyfikacji szkieł (ze względu na proces technologiczny i rozmiary porów) i ich nazewnictwem, przy prezentacji wyników badań szkieł porowatych przedstawionych w następnych rozdziałach będzie podany typ szkła.



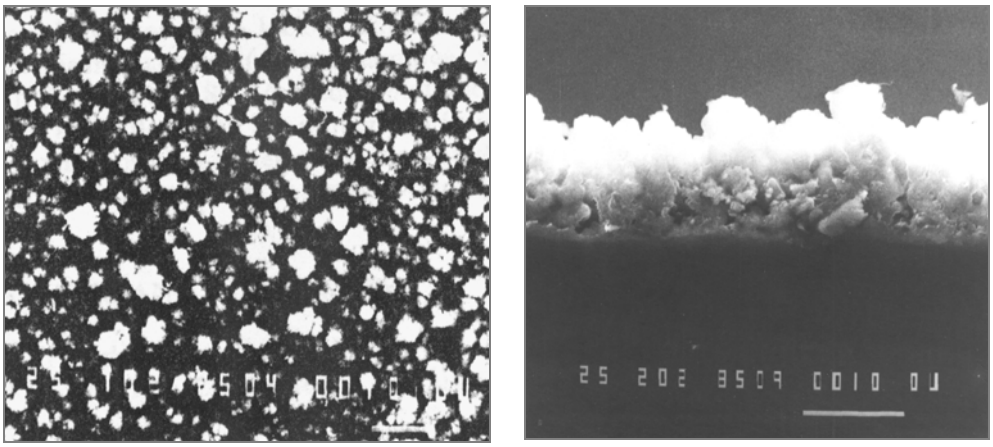
Rys. 8. Rozkład rozmiarów porów krzemionkowego szkła zol–żelowego [93]

Badania wielkości porów metodą adsorpcji-desorpcji pary wodnej w żelowych szkłach krzemionkowych wykazały bardziej monodyspersyjny charakter rozkładu porów oraz mniejsze pory w porównaniu ze szkłami A, B, C i D (rys. 8). Rozkład rozmiarów porów w próbkach krzemionkowych szkieł żelowych wskazuje na obec-

ność dwóch frakcji porów. Ostre maksima występują dla porów o rozmiarach 15 nm i 32 nm, przy czym wysokość drugiego maksimum jest 4 razy mniejsza.

Na rysunku 9 pokazano zdjęcia uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego powierzchni i przełomu próbki porowatego krzemu otrzymanego metodą wyładowania iskrowego. Porowatość warstwy wynosiła 40%.

a) b)



Rys. 9. Obrazy mikroskopowe warstwy krzemionkowej otrzymanej w procesie wyładowania iskrowego: a) widok z góry [102], b) przełom [94] (skala podziałki 10 μm)

4. WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ POROWATYCH

4.1. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE SZKIEŁ POROWATYCH

4.1.1. METODY EKSPERYMENTALNE

Przepuszczalność światła w zakresie długości fal od 200 nm do 700 nm mierzono za pomocą spektrofotometru UV Vis. Widma IR w zakresie liczb falowych od 500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} uzyskano na spektrofotometrze Nicolet FTIR. Próbki przygotowano w postaci pastylek: 5% wagowych szkła porowatego w KBr. Jako widmo tła przyjmowano widmo czystego KBr w temperaturze 285,5 K. Dodatkowo w zakresie liczb falowych od 2800 do 3900 cm^{-1} wykonano pomiary transmisji płytki szkła porowatego za pomocą spektrofotometru Bio-Rad FTS. Pomiary te ujawniły obecność pasma w zakresie 3740 cm^{-1}, które było niewidoczne w pomiarach z KBr.

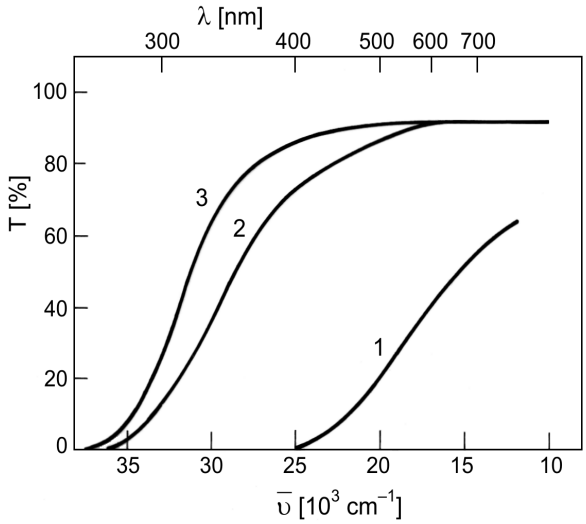
Pomiary widm wzbudzenia luminescencji wykonano na typowym stanowisku składającym się z monochromatora SPM-2, fotopowielacza M12FC51 i rejestratora. Próbki wzbudzano światłem o długości fali w zakresie od 200 nm do 400 nm.

Widma luminescencji mierzono po wzbudzeniu próbek światłem lasera He-Cd i N_2 o długości odpowiednio 440 i 330 nm, średnia gęstość mocy 0,4 i 0,25 W/cm^2. Widma luminescencji rejestrowano na spektrofotometrze SF-4.

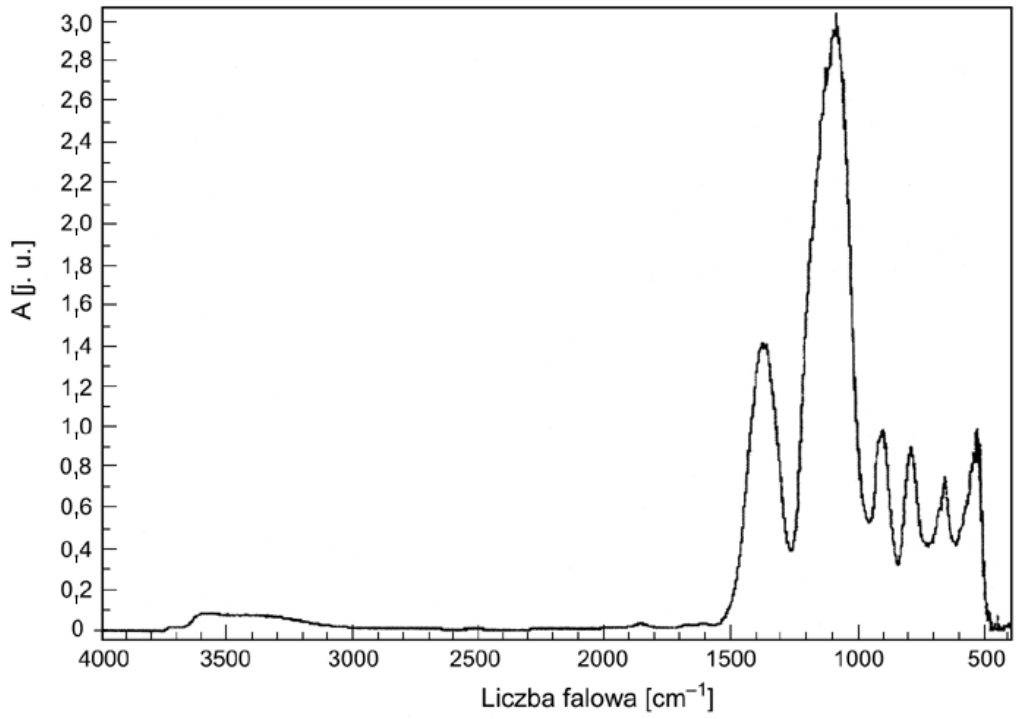
Pomiary wykonano dla szkieł porowatych na wskroś.

4.1.2. WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA

W szkłach porowatych rozpraszanie zależy od rozmiarów i koncentracji porów oraz rodzaju substancji wypełniającej pory szkła. Pomiary transmisji światła mogą zatem być stosowane do określenia jakości uzyskanych szkieł porowatych. Otrzymane przez nas szkła porowate wykazywały mniejszy współczynnik transmisji (rys. 10) niż szkła wyjściowe (rys. 1). Po wprowadzeniu do szkła porowatego wody lub gliceryny obserwowano gwałtowny wzrost współczynnika transmisji w zakresie światła widzialnego.

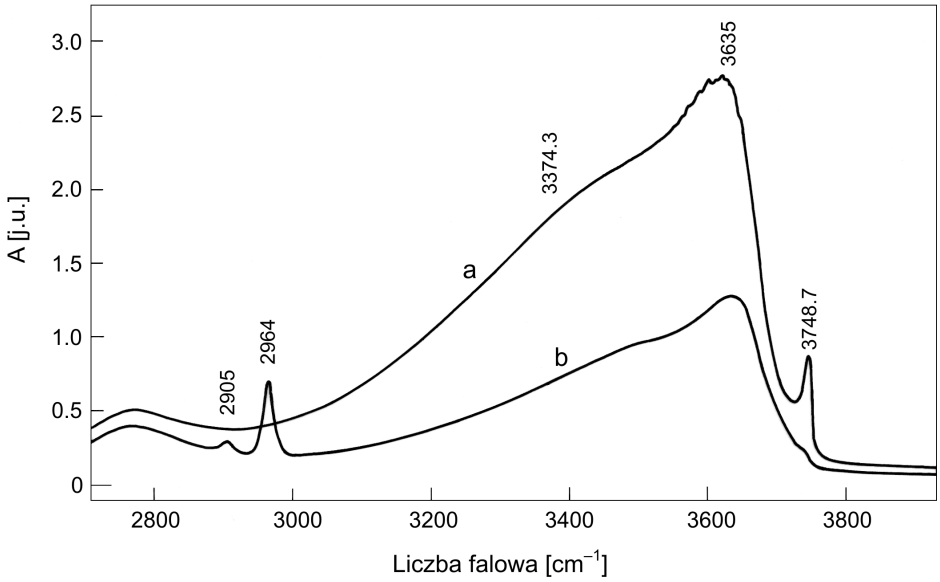


Rys. 10. Zależność współczynnika transmisji od długości fali (liczby falowej) dla szkła porowatego II: 1 – „suchego", 2 – po wypełnieniu wodą, 3 – gliceryną [91]



Rys. 11. Widma FTIR dla szkła A

Szkła porowate wykazują właściwości higroskopijne. Aktywna powierzchnia porów pokryta jest grupami OH. Obecność grup hydroksylowych sprzyja adsorpcji wody w porach. Ze względu na istnienie różnorodnych stanów adsorpcji na powierzchni porów zaadsorbowana woda nie tworzy jednolitego pokrycia, lecz raczej klastery, których wielkość zależy od pola powierzchni porów i ścieżek hydrofilowych. Wiadomo [83, 103], że w szkłach porowatych woda może istnieć w trzech postaciach: woda fizycznie zaadsorbowana, woda chemicznie zaadsorbowana oraz „wolna" woda (kapilarna). Wygrzewanie szkła w powietrzu w temperaturze 393 K eliminuje wodę fizycznie zaadsorbowaną.



Rys. 12. Widma FTIR uzyskane dla szkła A w zakresie liczby falowej 2800–3900 cm^{-1}: a) szkło wyjściowe, b) szkło po obróbce w HMDS

Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono widma FTIR dla szkła A. Widma uzyskane dla szkieł B, C i D wykazują obecność pasm absorpcji dla tych samych liczb falowych. Stan powierzchni wewnętrznej szkieł porowatych określono na podstawie pomiarów widma wykonanego w zakresie liczb falowych od 2800 do 3900 cm^{-1} (rys. 12). W uzyskanym widmie widoczne są trzy pasma absorpcyjne związane z drganiami grup hydroksylowych i cząstek wody: pierwsze w zakresie liczb falowych około 3400–3500 cm^{-1}, drugie i trzecie odpowiednio – 3650 cm^{-1} i 3750 cm^{-1}. Pasma te mogą być przypisane: drganiom cząsteczek wody zaadsorbowanej (3400–3500 cm^{-1}), izolowanym parom sąsiadujących grup SiOH wzajemnie połączonych wiązaniem wodorowym (3650 cm^{-1}) oraz pojedynczym, izolowanym grupom SiOH (3750 cm^{-1}). Pasma absorpcji poniżej liczb falowych 2000 cm^{-1} są związane z drganiami zarówno strukturalnych grup krzemowo-tlenowych więźby szkła, jak i z resztkową obecnością grup boranowych (rys. 11). W bliskiej podczerwieni zaobserwowano następujące pasma. Pasmo położone około liczby falowej

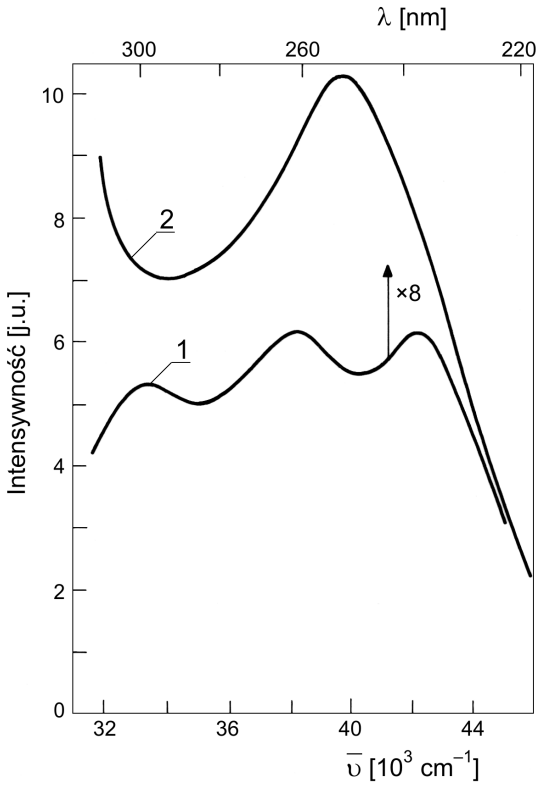
1390 cm^{-1} związane z drganiami mostków borowo-tlenowych B–O–B, w których bor występuje w koordynacji tetraedrycznej, pasmo około 1100 cm^{-1} sygnalizuje drgania rozciągające asymetryczne mostków krzemowo-tlenowych Si–O–Si. Dla około 930 cm^{-1} można zaobserwować drgania rozciągające boru i krzemu z tlenem Si–O–B. Pasmo około liczby falowej 820 cm^{-1} można przypisać symetrycznym drganiom rozciągającym mostków krzemowo-tlenowych Si–O–Si, a dla 700 cm^{-1} drganiom wiązań B–O dla boru w koordynacji do tlenu równej 3 [14, 104, 105].

Obróbka termiczna szkieł porowatych prowadzi do zmniejszenia intensywności pasma absorpcji dla liczby falowej 3650 cm^{-1} oraz około 3400–3500 cm^{-1}. Pasmo dla 3750 cm^{-1}, związane z obecnością pojedynczych, izolowanych grup OH nie znika nawet po wygrzaniu próbki do 773 K. Zanikanie tego pasma uzyskano, stosując chemiczną dehydroksylację hexamethyldisilazanem (HMDS) (rys. 12). HMDS efektywnie zmniejsza liczbę grup silanowych na powierzchni porów, zastępując je niepolarnymi grupami metylowymi [92, 106], zgodnie z reakcją chemiczną:

$$2\ SiOH + (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 \rightarrow 2SiOSi(CH_3)_3 + NH_3 \qquad (1)$$

Po obróbce w HMDS zmniejsza się intensywność pasm obserwowanych dla liczb falowych około 3650 cm^{-1} oraz 3400–3500 cm^{-1}. Dodatkowo pojawiają się pasma przypisywane odpowiednio drganiom asymetrycznym i symetrycznym wiązań C–H (2907 i 2966 cm^{-1}) związanych z obecnością grup CH_3.

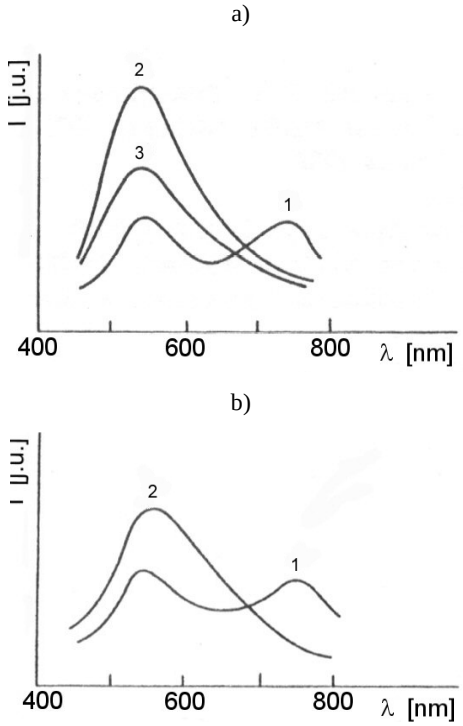
Pomiary widma wzbudzenia luminescencji szkieł porowatych wskazują również na obecność grup hydroksylowych na powierzchni porów. W widmie wzbudzenia luminescencji sodowo-borokrzemianowego szkła wyjściowego I, mierzonego dla liczb falowych odpowiadających długościom fal z zakresu ultrafioletu, obserwuje się 3 maksima: $42 \cdot 10^3$ cm^{-1} (5,2 eV); $38 \cdot 10^3$ cm^{-1} (4,74 eV) i $33 \cdot 10^3$ cm^{-1} (4,1 eV) (rys. 13). Występowanie tych pasm jest związane z dobrze znanymi defektami strukturalnymi obecnymi w szkłach krzemianowych [107]. Pasmo z maksimum 5,2 eV jest przypisywane wakansom tlenowym, pasmo z maksimum 4,75 eV niemostkowym atomom tlenu i pasmo 4,1 eV niemostkowym atomom tlenu w sąsiedztwie jonów alkalicznych. Szkło porowate po wyługowaniu fazy sodowo-boranowej praktycznie nie zawiera jonów sodu i dlatego obserwuje się wyraźnie zmniejszenie intensywności widma wzbudzenia luminescencji dla liczb falowych charakterystycznych dla niemostkowych tlenów związanych z jonem alkalicznym. W zakresie liczb falowych od $32 \cdot 10^3$ cm^{-1} do $45 \cdot 10^3$ cm^{-1} w widmie wzbudzenia luminescencji szkieł porowatych I i II pojawia się tylko jedno pasmo z maksimum $40 \cdot 10^3$ cm^{-1} (rys. 13). Złożona struktura tego pasma jest związana z rozwiniętą powierzchnią porów, która zawiera różne centra. Część z nich daje luminescencję. Oprócz strukturalnych defektów, takich jak: niemostkowy tlen, wakanse tlenowe, istnieją centra luminescencji, które są rezultatem asocjacji protonów lub grup hydroksylowych na defektach typowych dla czystej krzemionki. Takimi defektami mogą być E' centra – podwójnie skoordynowane atomy krzemu zawierające niesparowane elektrony [108].



Rys. 13. Widma wzbudzenia luminescencji:
1 – szkło wyjściowe, 2 – szkło porowate [91]

Stan powierzchni porów określono również na podstawie pomiarów luminescencji. Nie zauważono znacznych różnic w uzyskanych widmach luminescencji w zależności od rodzaju lasera zastosowanego do wzbudzenia luminescencji. W widmie luminescencji szkła I uzyskanego po obróbce 0,25 godziny w kwasie solnym, pojawiają się dwa maksima dla długości fali 540 nm i 740 nm (rys. 14a). Stwierdzono zależność intensywności luminescencji obu maksimów od czasu ługowania. Maksimum intensywności występuje podczas ługowania w czasie 0,25 godziny. Zwiększenie czasu powoduje zmniejszenie intensywności pasm. Po zanurzeniu próbki w ciekłym azocie obserwuje się zanikanie pasma występującego dla długości fali z zakresu podczerwieni (IR), podczas gdy intensywność pasma dla 540 nm rośnie pięciokrotnie (krzywa 2a). Powolne grzanie próbki do 300 K w atmosferze azotu powoduje zmniejszenie intensywności luminescencji występującej w zakresie widzialnym długości fali i zanikanie pasma IR (krzywa 3a). Po umieszczeniu próbki w powietrzu kształt i intensywność pasma IR powracają do wielkości charakterystycznych dla próbki wyjściowej. W celu wyjaśnienia natury luminescencji próbki poddano obróbce hexamethyldisilazanem (HMDS). Zaobserwowano podobny efekt jak po zanurzeniu próbki w ciekłym azocie. Pasmo w zakresie podczerwieni prawie zupełnie zanika i nie pojawia

się nawet po przetrzymywaniu próbki w wilgotnej atmosferze. W widmie luminescencji występuje jedynie pasmo dla długości fali 540 nm, którego intensywność zwiększa się 1,5–2-krotnie (krzywa 2b). Zanikanie pasma luminescencji, pojawiającego się w zakresie długości fal odpowiadających podczerwieni, po wypełnieniu porów szkła ciekłym azotem oraz obróbce w HMDS sugeruje, że luminescencja jest związana z molekułami wody. Widma luminescencji nie zmieniają się po wygrzaniu do temperatury 473 K, co wskazuje, że luminescencja nie jest związana z kapilarną („wolną") wodą. Wiadomo, że HMDS eliminuje większość grup silanowych z powierzchni porów, a więc i molekuły fizycznie absorbowanej wody na tych grupach. Wypełnienie porów ciekłym azotem usuwa z nich również wodę fizycznie związaną. Należy zatem przyjąć, że luminescencja szkieł porowatych, pojawiająca się w zakresie podczerwieni, jest związana z molekułami wody fizycznie zaabsorbowanych na grupach silanowych na powierzchni porów. Zmiany niemonotoniczne intensywności luminescencji w zależności od czasu ługowania można wyjaśnić zwiększaniem się objętości porów ze wzrostem czasu ługowania. Wraz z zanikaniem najmniejszych porów, zmniejsza się całkowita powierzchnia porów. Centra luminescencyjne (grupy silanowe z zaadsorbowaną wodą) są przede wszystkim zlokalizowane na powierzchni. Zwiększanie czasu ługowania prowadzi zatem do zmniejszenia intensywności pasma luminescencji.



Rys. 14. Widma luminescencji szkła porowatego I: a) 1 – 300 K, 2 – 77 K, 3 – 300 K (po traktowaniu w ciekłym azocie); b) pomiar w 300 K: 1 – szkło wyjściowe, 2 – po obróbce w HMDS [92]

Natura pasma luminescencji w zakresie widzialnym długości fali nie jest całkiem jasna. Ponieważ podobnie jak dla luminescencji obserwowanej w zakresie podczerwieni występuje zależność intensywności pasma od czasu ługowania, zasugerowano, że za fotoluminescencję nie są odpowiedzialne centra matrycy SiO_2, lecz pułapki znajdujące się na powierzchni porów. Można przypuszczać, że fotoluminescencja jest związana z obszarami matrycy SiO_2, w których występuje lokalny nadmiar krzemu. Wygrzewanie szkła porowatego w temperaturze 923 K powoduje utlenianie tych obszarów i fotoluminescencja zanika. Wiadomo [109], że cząstki krzemu wprowadzone do matrycy SiO_2 powodują zwiększenie intensywności luminescencji w obszarze bliskiej podczerwieni, przy tym położenie maksimum zależy od rozmiaru cząstek. Zmniejszenie rozmiarów cząstek przesuwa maksimum w stronę fal widzialnych. Podobne zachowanie obserwowano po procesie wyługowania krzemu [110]. Na podstawie analogii między właściwościami luminescencyjnymi przedstawionych materiałów stwierdzono, że w szkle porowatym luminescencja w obszarze widzialnym może być związana z pojawiającymi się na powierzchni porów klasterami krzemu. Przedstawione w rozdziale 5 pracy wyniki badań luminescencji szkieł porowatych poddanych specjalnej obróbce węglem potwierdzają tę hipotezę.

Podsumowanie

1. Przepuszczalność szkieł porowatych jest mniejsza od przepuszczalności wyjściowych szkieł sodowo-borokrzemianowych.
2. Powierzchnia porów jest silnie zdefektowana.
3. Na powierzchni porów występują grupy hydroksylowe związane z krzemem oraz molekuły wody zaabsorbowanej chemicznie i fizycznie. Obróbka chemiczna (HMDS) prowadzi do dehydroksylacji powierzchni porów.
4. W procesie ługowania bor nie został całkowicie usunięty i pozostaje w matrycy szkła porowatego.

4.2. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE

4.2.1. METODY EKSPERYMENTALNE

Pomiary konduktancji G i pojemności C w zależności od częstotliwości (20 Hz–25 kHz) przeprowadzono za pomocą mostka Wayne-Kerr B201. Pomiary kinetycznych krzywych konduktancji wykonano dla częstotliwości 20 kHz na tym samym stanowisku pomiarowym. W pomiarach stosowano elektrody rtęciowe. Badania dielektryczne wykonano w zakresie częstotliwości od 20 Hz do 1 MHz i w temperaturze 173–573 K na szerokopasmowym spektrometrze dielektrycznym BDS 4284 (firmy Novocontrol) z automatyczną kontrolą temperatury za pomocą kriosystemu Quatro. Pomiary wykonano dla szkieł porowatych na wskroś.

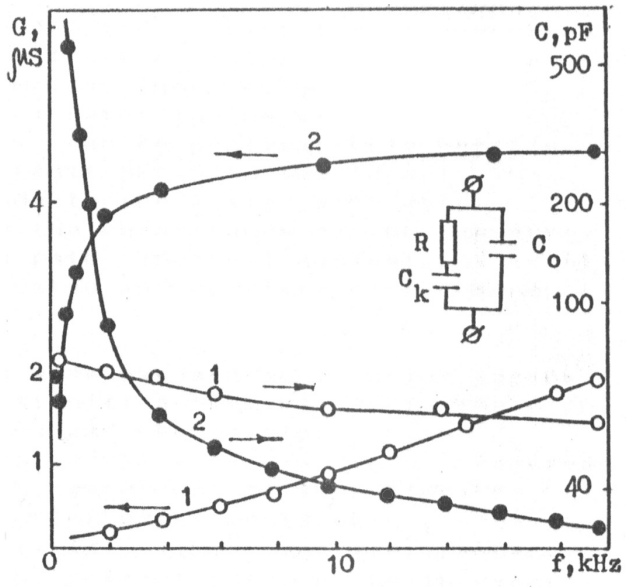
4.2.2. WYNIKI I DYSKUSJA POMIARÓW IMPEDANCJI ORAZ POJEMNOŚCI

Po wygrzaniu próbki szkła porowatego I do temperatury 473 K i zmierzeniu jej pojemności stwierdzono, że uzyskana wartość pojemności jest większa od pojemności (C_0) odpowiadającej pojemności szkieletu krzemionkowego, co wskazuje na to, że pewna ilość wody pozostała w próbce nawet po wygrzaniu. Wartość C_0 oszacowano na podstawie wzoru:

$$C_0 = \varepsilon\varepsilon_o \frac{S}{d}(1-p),$$

gdzie: ε – względna przenikalność elektryczna szkła porowatego, ε_o – przenikalność elektryczna próżni, S – powierzchnia elektrod, d – grubość próbki, p – porowatość badanej próbki szkła. W obliczeniach za ε przyjęto wartość względnej przenikalności elektrycznej czystego SiO_2.

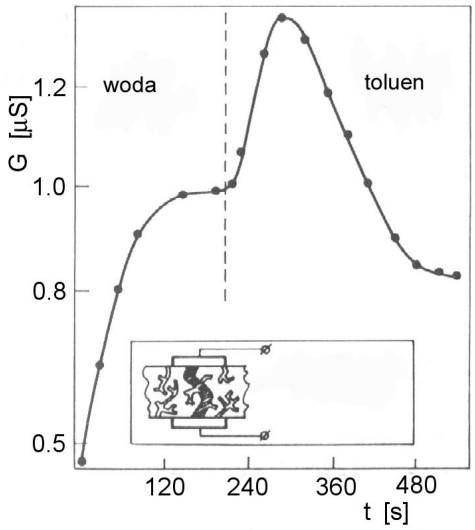
Molekuły wody zaadsorbowane są na powierzchni porów, nie tworząc perkolacyjnej ścieżki wodnej łączącej elektrody. Obecność wody w porach wpływa na charakter zależności pojemności i konduktancji (aktywnej składowej impedancji) od częstotliwości (rys. 15). Pojemność maleje ze wzrostem częstotliwości, konduktancja zaś rośnie (krzywe 1). Podobny trend obserwowany jest po poddaniu szkła porowatego działaniu par toluenu (krzywe 2). Można jednak zauważyć gwałtowny wzrost wartości pojemności dla małych częstotliwości.



Rys. 15. Zależność pojemności (C) oraz impedancji (G) od częstotliwości szkła I: 1 – niewygrzewanego, 2 – po poddaniu szkła działaniu par toluenu [111]

Mechanizm zmian pojemności i kondukatancji w czasie adsorpcji toluenu można przedstawić następująco. Toluen wypiera wodę obecną w mikroporach. Absorpcja rozpoczyna się od małych porów, gdzie parcjalne ciśnienie par absorbenta jest większe niż w dużych porach. Toluen kondensuje i woda (nierozpuszczalna w toluenie) zaczyna wypełniać pory o większych rozmiarach, tworząc wodne ścieżki. Wodne ścieżki w połączonych dużych porach mogą tworzyć perkolacyjny kanał wodny łączący okładki kondensatora (elektrody). Wewnątrz rysunku 15 przedstawiono uproszczony ekwiwalentny model obwodu elektrycznego wyjaśniający jakościowo uzyskane rezultaty badań. Szeregowa oporność R odpowiada ścieżkom wypełnionym wodą, C_k jest pojemnością warstwy wody, która jest w kontakcie z elektrodą. Rzeczywisty obwód jest bardziej skomplikowany i zawiera sieć pojemności i oporności. Dla bardzo małych częstotliwości pojemność osiąga bardzo dużą wartość (C_k + C_0). Wraz ze wzrostem częstotliwości pojemność maleje do wartości bliskiej C_0, podczas gdy jest obserwowany wzrost konduktancji. Obecność mikro- i mezoporów w badanym szkle została stwierdzona w pomiarach adsorpcji–desorpcji (rozdział 3.2).

Proces wypierania wody przez toluen w porach szkła I został przedstawiony na kinetycznych krzywych konduktancji (rys. 16). Wygrzaną do temperatury 473 K próbkę umieszczono w wilgotnej atmosferze, a następnie poddano działaniu par toluenu. Obserwowany wzrost aktywnej składowej impedancji w procesie absorpcji toluenu odpowiada procesowi wypierania wody z małych porów i tworzeniu perkolacyjnego kanału wodnego w dużych porach, co pokazano na wewnętrznym rysunku. Toluen wypełnia również duże pory, lecz pozostaje początkowo w stanie gazowym. Potrzeba dłuższego czasu (około 60 sekund), aby toluen zaczął kondensować i powoli wypierać wodę z dużych porów. Zmniejszenie konduktancji powyżej 300 s może być związane z parowaniem wody z dużych porów.

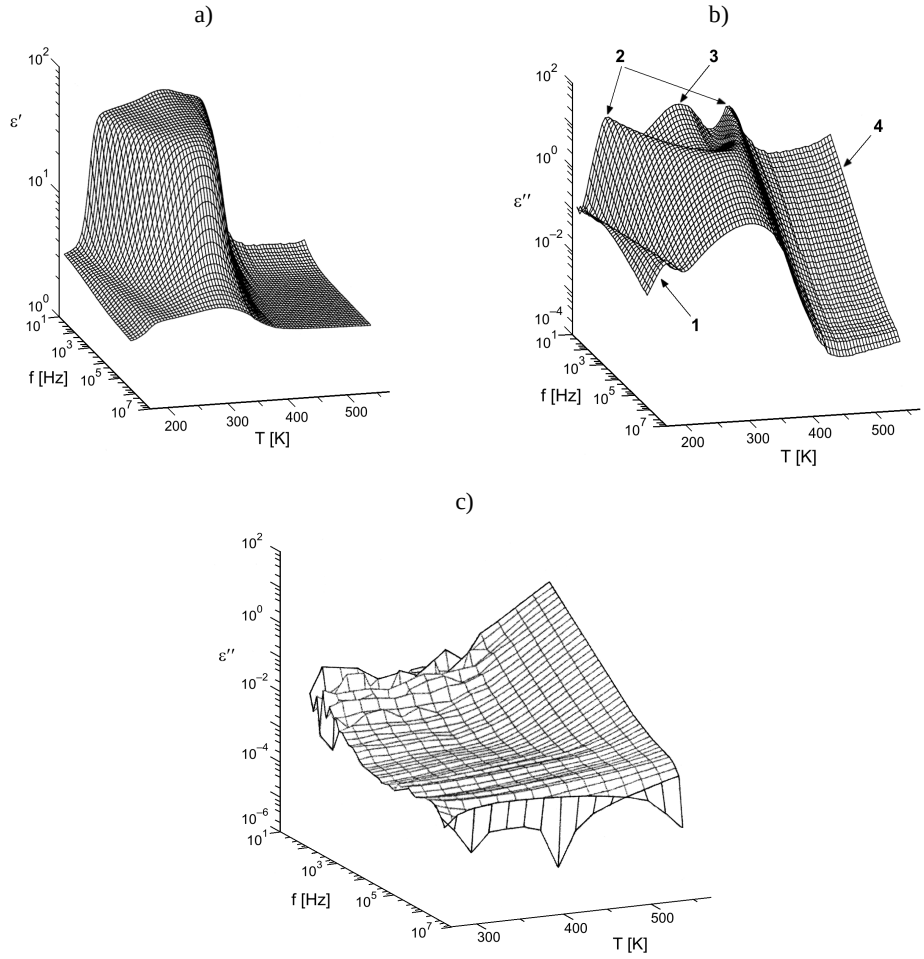


Rys. 16. Zmiany konduktancji szkła I w procesie absorpcji wody i jej wypierania przez toluen [101]

Wprowadzenie do szkła toluenu może być stosowane jako jedna z metod usuwania wody z porów szkła. Drugą metodą, przedstawioną już w rozdziale 4.1.2, może być obróbka szkła porowatego w hexamethyldisilazanie. Badania zależności konduktancji od częstotliwości szkła porowatego poddanego obróbce HMDS potwierdziły dehydratację szkła [101].

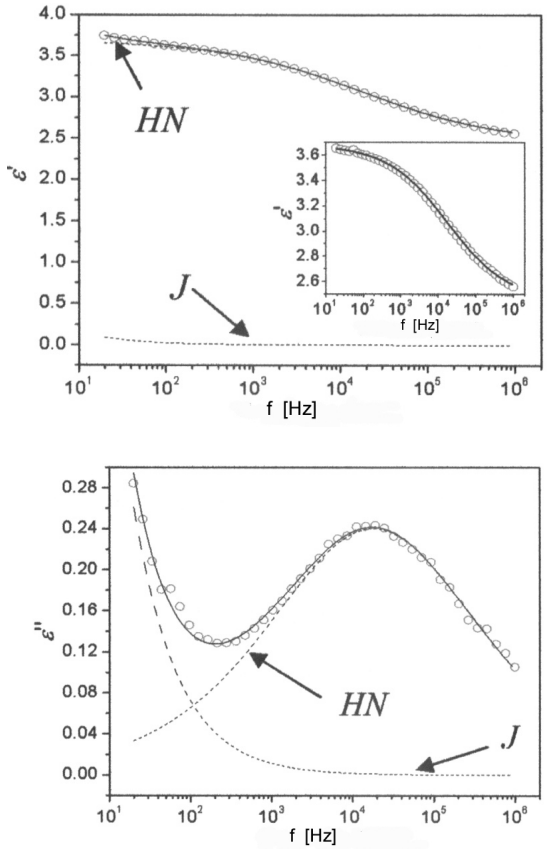
4.2.3. SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA

Badania właściwości dielektrycznych szkieł porowatych w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury umożliwiły nie tylko uzyskanie informacji o procesach relaksacyjnych, ale także określenie parametrów morfologicznych badanych szkieł.



Rys. 17. Zależność od temperatury i częstotliwości: a) przenikalności elektrycznej ε', b) strat dielektrycznych ε'' szkła porowatego C, c) strat dielektrycznych dla szkła C po wygrzaniu w temperaturze 573 K w czasie 1 h [114]

Właściwości dielektryczne badanych szkieł mogą być opisane przez cztery procesy relaksacyjne: pierwszy obserwowany jest w niskotemperaturowym zakresie temperatur od 173 K do 283 K, drugi, mający charakterystyczny kształt siodła, występuje w temperaturze od 223 K do 423 K, trzeci pojawia się w obszarze niskich częstotliwości w temperaturze 323–373 K, a czwarty proces relaksacyjny obserwuje się w temperaturze powyżej 423 K (rys. 17b) [112].



Rys. 18. Zależność przenikalności elektrycznej ε' oraz strat dielektrycznych ε'' od częstotliwości w temperaturze 188 K dla szkła C. Linia ciągła jest wynikiem komputerowego dopasowania równania HN i J do punktów eksperymentalnych

Do analizy pierwszego procesu zastosowano funkcję Havriliaka–Negamiego (HN) [113]:

i wynikający z doświadczenia człon Jonschera (J): $(B_1 + iB_2)\omega^{n-1}$ [114]. W podanych wyrażeniach ε_s i ε_∞ to wartości przenikalności elektrycznej, odpowiednio w granicy bardzo niskich i bardzo wysokich częstotliwości, τ – czas relaksacji, ω – częstotość kołowa. Parametry

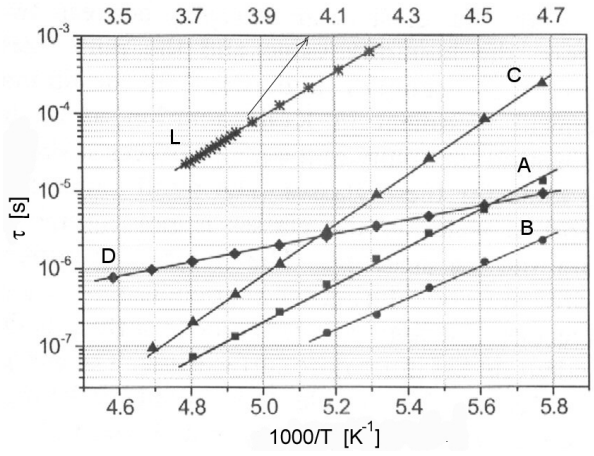
α i β są doświadczalnymi wykładnikami, które opisują potęgowe charakterystyki odpowiedzi dielektrycznej w domenie częstotliwości, n jest parametrem Jonschera w obszarze wysokich częstotliwości, natomiast B_1 i B_2 to parametry dopasowania. Superpozycja wzorów HN i J była dopasowana do izotermicznych danych zespolonej przenikalności elektrycznej.

Typowe dopasowanie zarówno rzeczywistej, jak i urojonej części funkcji dielektrycznej dla pierwszego procesu dielektrycznego w temperaturze 188 K dla szkła C pokazano na rysunku 18.

W celu dopasowania drugiego procesu relaksacyjnego zastosowano superpozycję wzoru HN, członu J i dodatkowo wyrażenia na stałoprądowy człon przewodności: $-i\sigma_0/\varepsilon_0\omega$, gdzie σ_0 jest przewodnością stałoprądową, a ε_0 przenikalnością elektryczną próżni.

Równanie Havriliaka–Negamiego (z $\alpha = 1$) i wyrażenie na przewodność stałoprądową zostały wykorzystano do dopasowanie danych doświadczalnych czwartego procesu relaksacyjnego. Dla szkła C i D użyto dodatkowo wyrażenia Jonschera w postaci $B(i\omega)^n$, a dla szkła A dodatkowe równanie HN zamiast wyrażenia J.

Wszystkie próbki pozostawały w wilgotnej atmosferze powietrza, co sprzyjało adsorpcji molekuł wody do porów. Po wygrzaniu szkła porowatego do 573 K przez 1 godzinę zaobserwowano zanikanie pierwszych trzech procesów relaksacyjnych (rys. 17c). Wyniki pomiarów spektroskopii IR (rozdział 4.1.2) potwierdzają obecność wody w badanych szkłach. Można zatem przypuszczać, że tylko woda była adsorbowana w próbkach szkła i relaksacja dielektryczna szkieł porowatych jest związana z obecnością wody w szkle. Względna zawartość wody w szkłach, określona przez ważenie próbek przed i bezpośrednio po pomiarach dielektrycznych, wynosiła: dla szkła A–1,2%, B–1,4%, C–3,2%, D–1,6%.



Rys. 19. Zależności temperaturowe czasu relaksacji pierwszego procesu relaksacyjnego dla szkieł A, B, C i D oraz dla lodu [114]

Zależność czasu relaksacji od temperatury (rys. 19) pierwszego procesu relaksacyjnego dla wszystkich próbek wykazuje zachowanie opisane równaniem Arrheniusa. W pracach [112, 115] pokazano, że zachowanie relaksacji dielektrycznej w materiałach krzemionko-

wych z małą zawartością wody może być opisane jako reorientacja molekuł wody o strukturze zbliżonej do struktury lodu. Tworzenie takich struktur jest silnie zależne od zawartości wody na powierzchni porów. Energie aktywacji *W* pierwszego procesu relaksacyjnego zależą nie tylko od zawartości wody, ale także od mikrostruktury powierzchni porów i zawartości żelu krzemionkowego. Obliczona (tabela 5) wartość energii aktywacji dla szkła C (W_c) koreluje z wartością energii aktywacji lodu ~ 60 kJ/mol [116], co wskazuje na to, że w szkle C jest wystarczająca ilość wody dla utworzenia struktury zbliżonej do struktury lodu. Większa wartość energii aktywacji w szkle porowatym może być wyjaśniona przez silne wzajemne oddziaływanie molekuł wody chemicznie związanej z wewnętrzną powierzchnią porów. W przypadku małej zawartości wody w szkłach (A, B i D) energie aktywacji są znacznie mniejsze niż dla lodu (tabela 5). Jest to prawdopodobnie związane z deficytem molekuł wody dla budowy klasterów wody o strukturze zbliżonej do struktury lodu. W przypadku szkła A woda występuje w małych porach żelu krzemionkowego. Obserwujemy zatem bardziej „sztywną" strukturę wody niż w szkle B, co potwierdzają uzyskane wartości energii aktywacji. Mniejsze wartości energii aktywacji uzyskane dla próbek B i D w porównaniu z wartością energii aktywacji dla lodu są wynikiem korelacji dwóch czynników: wilgotności i rozmiarów porów. Szkła te uzyskano w wyniku dodatkowej obróbki w KOH. Zawartość zaadsorbowanej wody w tych szkłach jest niewystarczająca do zbudowania struktury lodu. Stwierdzono ponadto, że energie aktywacji szkieł poddanych podobnej obróbce chemicznej zależą od powierzchni wewnętrznej porów (tabela 5 oraz 3 i 4). W małych porach szkła B klastery wody mogą tworzyć połączone sieci. W szkle D zaadsorbowana woda rozprzestrzeniona na powierzchni dużych porów nie może tworzyć sieci między najbliższymi klasterami. Można przypuszczać, że obserwuje się tylko relaksację pojedynczej molekuły wody. Energia aktywacji w szkle D wynosi 19 kJ/mol i jest zbliżona do energii aktywacji pojedynczego wiązania wodorowego [117]. Wartość energii aktywacji w szkle B jest większa.

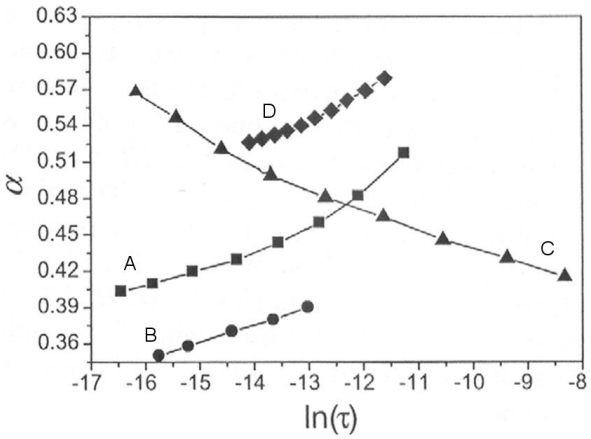
Tabela 5. Wartości energii aktywacji pierwszego procesu relaksacyjnego [114]

Szkło	Energia aktywacji *W* kJ/mol
Lód	60
A	50
B	42
C	67
D	19

ΔW = ±1 kJ/mol

W odróżnieniu od relaksacji typu Debye'a, charakterystycznej dla czystego lodu, relaksację we wszystkich próbkach szkieł porowatych można opisać funkcją Cole'a–Cole'a:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \tag{2}$$



Rys. 20. Parametr Cole'a–Cole'a w funkcji ln(τ) dla szkła A, B, C i D [114]

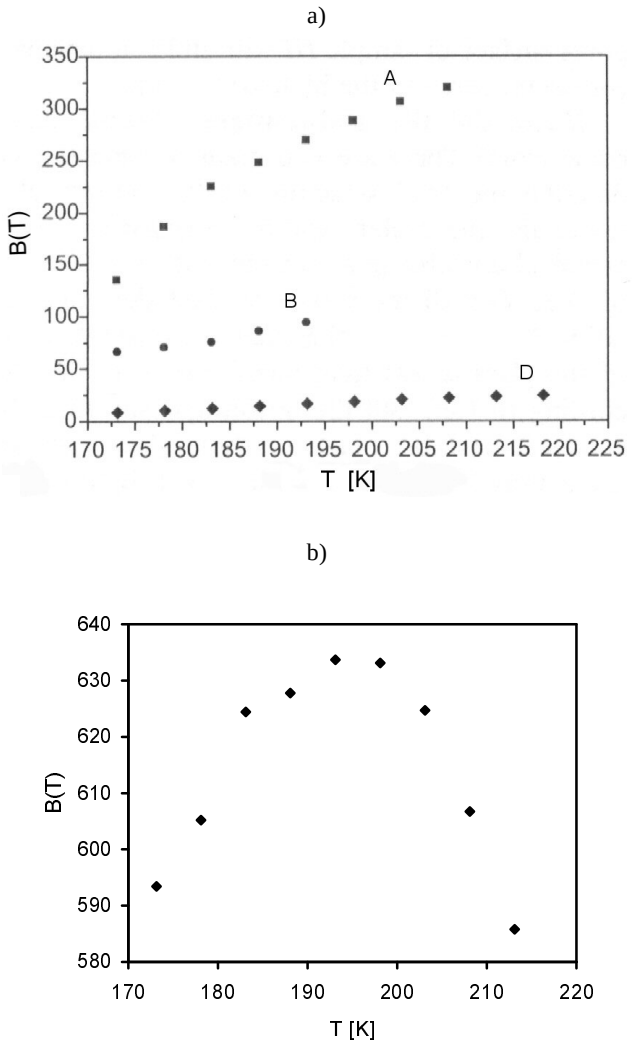
Na rysunku 20 przedstawiono zależność parametru α od czasu relaksacji. W zależności od zawartości wody obserwowane są dwie różne tendencje. Dla szkła C o największej zawartości wody wartość parametru Cole'a–Cole'a maleje wraz ze wzrostem czasu relaksacji, podczas gdy szkła A, B i D wykazują odwrotne zachowanie. Dodatnie nachylenia krzywej $\alpha(\tau)$ dla próbek szkła o małej zawartości wody może być wyjaśnione przez znaczną liczbę molekuł wody bezpośrednio związanych z matrycą szkła. Dla próbki szkła C, z ujemnym nachyleniem zależności $\alpha(\tau)$, tylko ograniczona liczba molekuł wody oddziałuje z powierzchnią szkła.

W celu wyjaśnienia struktury zaadsorbowanej wody na powierzchni szkieł porowatych rozważono charakter korelacji orientacji dipoli z zastosowaniem podejścia Fröhlicha [118]:

$$\frac{\Delta\varepsilon_1\ (2\Delta\varepsilon_1 + 3\varepsilon_{\infty 1})}{\Delta\varepsilon_1 + \varepsilon_{\infty 1}} T = \frac{4\pi n}{3k} \overline{mm^*} \equiv B(T) \tag{3}$$

gdzie: $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{s1} - \varepsilon_{\infty 1}$, m^* jest średnim momentem dipolowym sferycznej objętości wyciętej w jej własnym środowisku, jeśli jedna z jej jednostek zachowuje daną konfigurację warunkującą moment dipolowy jednostki m. Wielkość $\overline{mm^*}$ jest średnią wartością iloczynu mm^* przy uwzględnieniu wszystkich możliwych konfiguracji oraz statystycznej wagi odpowiadającej prawdopodobieństwu znalezienia się jednostki w danej konfiguracji. Na rysunku 21 pokazano zależność funkcji $B(T)$ od temperatury dla badanych szkieł. Monotoniczny wzrost funkcji ze wzrostem temperatury dla próbek szkła A, B i D wskazuje tendencję do antyrównoległej orientacji dipoli wody. Dla próbek szkła C skłonność do antyrównoległej orientacji w niskich temperaturach zmienia się w tendencję do równoległej orientacji w wysokich temperaturach (zmniejszanie wartości funkcji $B(T)$ ze wzrostem temperatury). Wiadomo, że dipole wody w czystym lodzie wykazują tendencję do równoległej orientacji

[118]. W naszym przypadku molekuły wody w przestrzeni matryca–pory nie mogą tworzyć takich struktur, mają tendencję do tworzenia antyrównoległych orientacji. Na podstawie przedstawionych wyników badań można zauważyć, że natura pierwszego procesu relaksacyjnego jest inna niż relaksacji dielektrycznej w wodzie. Można zatem przypuszczać, że pierwszy proces relaksacyjny jest związany z reorientacją pojedynczych molekuł wody w strukturach zbliżonych do struktury lodu.



Rys. 21. Temperaturowa zależność funkcji B(T) dla szkła: a) A, B i D, b) C [114]

Drugi proces relaksacyjny wykazuje specyficzny charakter siodła. Ten proces nie jest prawdopodobnie związany z obecnością fizycznie zaadsorbowanej wody, która przede wszystkim uczestniczy w pierwszym procesie. Natomiast może być związany

z dynamiką chemicznie zaadsorbowanych molekuł wody tworzących klastery w pobliżu hydratacyjnych centrów. Amplituda tego procesu prawie nie zmienia się w całym zakresie temperatur, co wskazuje na to, że mimo zwiększania temperatury próbki, liczba aktywnych jednostek odpowiadających za zmiany pola elektrycznego w tym procesie prawie się nie zmienia. Proces ten nie jest obserwowany w szkle D.

W celu opisania drugiego procesu relaksacyjnego rozwinięto model oparty na idei Macedo i Litovitza [119], którzy rozpatrują reorientację pojedynczej molekuły polarnej jako wynik dwóch jednocześnie zachodzących zdarzeń. Molekuła musi mieć dostateczną energię, żeby zerwać wiązanie z najbliższym sąsiadem i zmienić swoją orientację. Musi ponadto istnieć w otoczeniu molekuły defekt, żeby reorientacja molekuły mogła zachodzić.

Prawdopodobieństwo przejścia od jednej orientacji molekuły do drugiej można wyrazić w postaci [114]:

$$P = P_a P_d \tag{4}$$

gdzie P_a jest prawdopodobieństwem osiągnięcia wystarczającej energii do zerwania wiązań, a P_d jest prawdopodobieństwem istnienia defektu, to znaczy, że w pobliżu molekuły pojawia się wystarczająca lokalna wolna przestrzeń.

Prawdopodobieństwo P_a można obliczyć na podstawie teorii aktywacji Eyringa [120]. W uproszczonej formie można napisać:

$$P_a \cong \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right) \tag{5}$$

gdzie W_a jest wysokością bariery potencjału między równowagowymi położeniami.

Zakładając, że prawdopodobieństwo tworzenia defektu P_d może być opisane za pomocą podejścia Cohena i Turnbulla [121] oraz że zależność liczby defektów od temperatury może być opisana prawem Bolzmanna, Feldman [112, 122] uzyskał wyrażenie na P_d w postaci:

$$P_d \cong \exp\left[-C\exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right)\right] \tag{6}$$

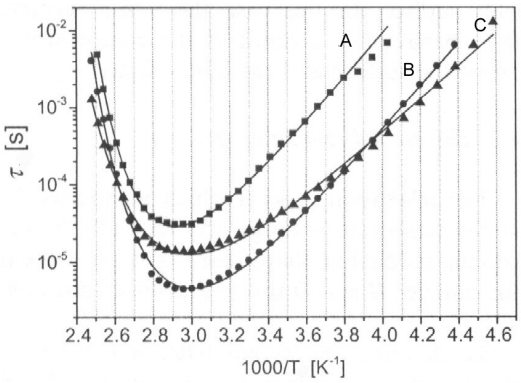
gdzie W_d jest energią tworzenia defektu, stała C jest odwrotnie proporcjonalna do maksymalnej koncentracji defektów.

Zakładając, że czas relaksacji jest odwrotnie proporcjonalny do prawdopodobieństwa przejścia od jednej reorientacji molekuły do drugiej i biorąc pod uwagę równania (5) i (6) uzyskujemy równanie:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{W_a}{kT} + C\exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right)\right] \tag{7}$$

które opisuje zależność czasu relaksacji odpowiadającemu drugiemu procesowi relaksacyjnemu. Dane eksperymentalne czasu relaksacji, z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów, dopasowano do równania (7). W wyniku procedury dopaso-

wania uzyskano wartości W_a, W_d i τ_0. Krzywe dopasowania przedstawione na rysunku 22 wykazują dobrą zgodność między eksperymentalnymi zależnościami czasu relaksacji od temperatury a krzywymi wynikającymi z przyjętego modelu teoretycznego [114]. Ten model może być zastosowany do opisu dynamiki molekuł wody zaadsorbowanych na aktywnych centrach hydratacyjnych i tworzących klastery na powierzchni porów. Molekuły wody w klasterach mogą występować w pobliżu defektu orientacyjnego. Obserwowany charakter zależności czasu relaksacji od temperatury może być opisany następująco: wzrost temperatury powoduje z jednej strony wzrost prawdopodobieństwa osiągnięcia energii wystarczającej do zerwania wiązań między reorientującą się molekułą i jej sąsiadami; z drugiej strony prowadzi do zmniejszenia prawdopodobieństwa znalezienia defektu w sąsiedztwie poruszającej się molekuły. Wzajemne oddziaływanie tych dwóch czynników powoduje pojawienie się minimum na krzywej zależności czasu relaksacji od temperatury. Wartości energii aktywacji W_a i W_d (tabela 6) są zbliżone do wartości energii reorientacji momentu dipolowego molekuły i tworzenia defektu w wodzie o strukturze zbliżonej do struktury lodu [123]. Wartości stałej τ_0 odpowiadają czasowi reorientacji molekuły wody w klasterze na powierzchni porów i są zbliżone do wartości czasu relaksacji pojedynczych molekuł wody (~0,7 ps) w objętości wody [124].



Rys. 22. Temperaturowa zależność czasu relaksacji drugiego procesu relaksacyjnego dla szkieł A, B i C. Linie ciągłe są wynikiem dopasowania równania (7) do punktów eksperymentalnych [114]

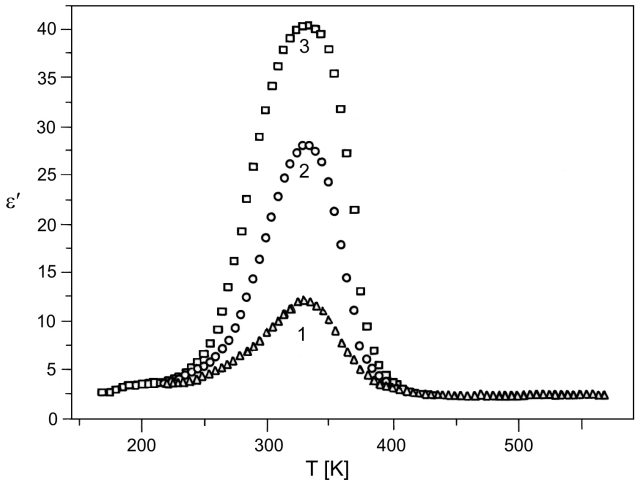
Tabela 6. Wartości parametrów W_a, W_d, τ_0 uzyskanych dla badanych szkieł [125]

Szkło	W_a kJ/mol	W_d kJ/mol	τ_0 s
A	46	33	$1{,}8\ 10^{-12}$
B	53	29	$4{,}7\ 10^{-15}$
C	38	32	$5{,}1\ 10^{-12}$

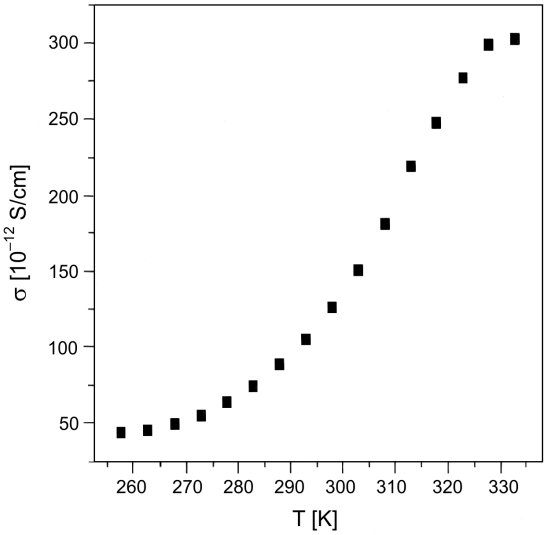
$\Delta W = \pm 1$kJ/mol

W jednej z ostatnich prac [125] Ryabov, Puzenko i Feldman pokazali, że przedstawiony model teoretyczny jest w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi

dla szkła porowatego A i B. Dla szkła C zawierającego więcej wody (wiele warstw) lepszą zgodność uzyskuje się przez zastąpienie prawa Arrheniusa w pierwszym członie równania (7) wyrażeniem VFT (Vogela–Fulchera–Tammanna), co wskazuje na to, że woda w porach tego szkła może występować w stanie szklistym.



Rys. 23. Zależność przenikalności dielektrycznej ε' od temperatury dla różnych częstotliwości (szkło C): 1 – 33 kHz, 2 – 11 kHz, 3 – 5,1 kHz



Rys. 24. Temperaturowa zależność przewodnictwa zmiennoprądowego dla szkła C (f = 20Hz)

Trzeci proces relaksacyjny pojawia się w obszarze niskich częstotliwości w przedziale temperatury 323–373 K. Proces ten wykazuje kilka specyficznych właściwości. Jego amplituda maleje ze zwiększeniem częstotliwości. Temperatura mak-

simum ε' jest prawie niezależna od częstotliwości (rys. 23). Zaobserwowano ponadto zwiększenie przewodnictwa zmiennoprądowego w obszarze temperatury, w której występuje trzeci proces relaksacyjny (rys. 24). Pojawienie się trzeciego procesu relaksacyjnego odniesiono do procesu perkolacyjnego. Pory w szkle porowatym tworzą kanały topologiczne. Nośniki ładunku, takie jak protony i jony, mogą poruszać się wzdłuż powierzchni porów. Rezultatem tego ruchu będzie transport wzbudzenia elektrycznego w obrębie fraktalnej struktury wzajemnie połączonych porów. W literaturze można znaleźć informacje na temat perkolacji z transportem protonów w szkłach krzemionkowych w obszarze temperatury, w której jest obserwowany trzeci proces relaksacyjny [126]. Dla opisania natury trzeciego procesu relaksacyjnego rozpatrzono model perkolacji na podstawie idei przedstawionej w pracach Klaftera [127, 128], gdzie rozważano transport od molekuły-donora do molekuły-akceptora przez wiele równoległych kanałów. Dokładny opis matematyczny mechanizmu relaksacji związanej z transportem wzbudzenia elektrycznego, oparty na modelu fraktalnym, został zaproponowany dla relaksacji jonów w mikroemulsji przez Feldmana [129] i zastosowany do szkieł porowatych [76, 130]. Transport wzbudzenia elektrycznego opisano za pomocą znormalizowanej dipolowej funkcji korelacji (*DCF*) $\Psi(t)$. Dla modelu fraktali funkcja *DCF* może być zapisana w postaci wykładniczego wyrażenia:

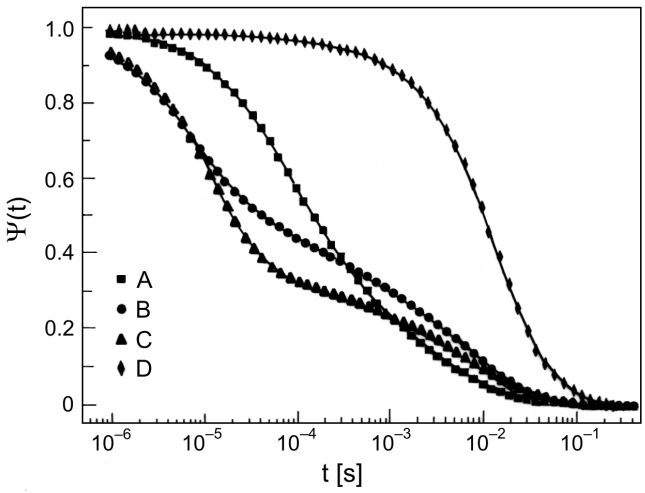
$$\Psi(t) \sim \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{D_p}{3}}\right] \tag{8}$$

gdzie τ jest efektywnym czasem relaksacji.

Aby określić wartości wymiaru fraktalnego D_p ścieżek transportu wzbudzenia w porowatym materiale, równanie (8) może być dopasowywane do eksperymentalnych funkcji korelacji. Jeżeli wymiar fraktalny tych ścieżek będzie zgodny z wartością wymiaru fraktalnego przestrzeni porów, może on zostać zastosowany do określenia porowatości.

Na rysunku 25 pokazano typowe przykłady dipolowej funkcji korelacji uzyskanych z zależności zespolonej przenikalności elektrycznej w temperaturze perkolacji dla badanych szkieł.

Temperatura perkolacji odpowiada temperaturze maksimum ε' dla stałej częstotliwości (rys. 23). Funkcja *DCF* wykazuje złożoną niewykładniczą zależność od czasu, co jest wynikiem występowania dwóch procesów. Proces krótkoczasowy jest związany z drugim procesem relaksacyjnym, długoczasowy z procesem perkolacji. W celu oddzielenia długoczasowego procesu perkolacji, Feldman przeprowadził



Rys. 25. Zależność funkcji $\Psi = \Psi(t)$ dla szkieł A, B, C i D w temperaturze odpowiadającej perkolacji. Linia ciągła jest wynikiem komputerowego dopasowania punktów eksperymentalnych do krzywych teoretycznych [114]

procedurę dopasowania sumy dwóch funkcji do doświadczalnej funkcji *DCF*. Do dopasowania procesu perkolacyjnego zastosowano równanie (8), natomiast do procesu krótkoczasowego – iloczynu funkcji *KWW* (Kohlrauscha–Williamsa–Wattsa) i potęgowego wyrażenia dipolowej funkcji korelacji [114]. Uzyskane wartości wymiarów fraktalnych D_p dla badanych szkieł przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wartości wymiaru fraktalnego D_p, porowatości Φ_m uzyskanej z pomiarów ubytku masy i średniej porowatości Φ_p oszacowane z dielektrycznych spektrów dla badanych szkieł porowatych [114]

Szkło	D_p	Φ_m	Φ_p
A	0,99	0,38	0,33
B	1,89	0,48	0,47
C	1,31	0,38	0,37
D	2,50	0,50	0,68

Wymiar fraktalny bliski 1, otrzymany dla szkła porowatego A, związano z obecnością żelu krzemionkowego w porach zawierającego nieskończoną liczbę centrów hydratacyjnych. Centra te występują w objętości porów, transport wzbudzenia zachodzi więc poprzez objętość i nie jest związany z centrami hydratacyjnymi znajdującymi się na powierzchni wzajemnie połączonych porów. Z powodu dużej liczby centrów hydratacyjnych, małej wilgotności i bardzo małej odległości między sąsiednimi centrami droga perkolacyjna może być aproksymowana linią prostą z wymiarem fraktalnym około 1.

Wymiary fraktalne ścieżek wzbudzenia elektrycznego w próbkach B i C mieszczą się w przedziale między 1 i 2. Uzyskana wartość wymiaru fraktalnego może być spowodowana dwiema przyczynami. Z jednej strony powierzchnia może być „zdefraktalizowana" przez zaadsorbowanie warstwy wody, w wyniku czego występuje jej „wygładzenie" (szkło C). Z drugiej strony transport wzbudzenia w tych próbkach zachodzi wzdłuż wewnętrznej powierzchni porów od jednego do drugiego centrum hydratacyjnego. Odległość między centrami może być znacznie większa niż skala wymiarów morfologicznych powierzchni porów. Obliczony wymiar fraktalny odpowiada odcinkom łączącym centra hydratacyjne i powinien być zatem mniejszy niż 2 (szkło B), co jest zgodne z danymi uzyskanymi przez innych autorów [85].

Wymiar fraktalny dróg wzbudzeń szkła D wynosi 2,5. Perkolacja nośników ładunku (protonów) zatem występuje również wewnątrz matrycy krzemionkowej ze względu na dostępność ultramałych porów, które tworzą się w szkle po specjalnej chemicznej i termicznej obróbce szkła wyjściowego.

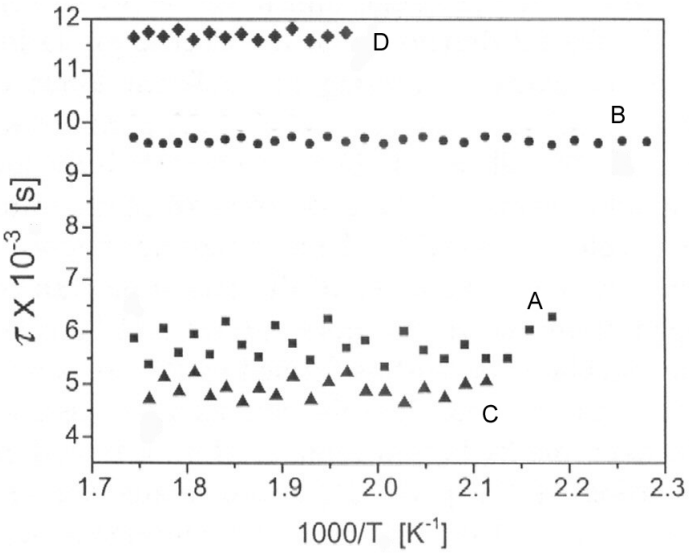
Należy zauważyć, że dyskutowany wymiar fraktalny jest wymiarem fraktalnym dróg transportu wzbudzenia elektrycznego. Z powodu względnie małej zawartości wody w próbkach wszystkie zaadsorbowane molekuły wody są związane z centrami hydratacyjnymi znajdującymi się na powierzchni porów i żelu krzemionkowego. Drogi transportu wzbudzenia pokrywają fraktalną powierzchnię porów. Wzbudzenie przenosi się od jednego centrum hydratacyjnego do drugiego, dlatego skala, na której możliwe jest określenie wymiaru fraktalnego jest większa lub równa charakterystycznej odległości między centrami hydratacyjnymi. Gęstość centrów hydratacyjnych jest na tyle duża, że obliczone wymiary fraktalne można rozważać jako wymiary fraktalne realnej powierzchni i mogą być zastosowane do obliczenia porowatości.

Do wyznaczenia porowatości badanych szkieł zastosowano wyprowadzoną przez Feldmana zależność między wymiarem fraktalnym i porowatością [114]:

$$\Phi_P = \frac{1}{4 - D_f} \tag{9}$$

gdzie Φ_p – objętościowa porowatość, D_f – wymiar fraktalny.

Obliczone z równania (9) wartości porowatości przedstawiono w tabeli 7. Wartości porowatości Φ_p porównano z wartościami porowatości Φ_m określonymi z pomiaru ubytku masy. Dla szkła A, B i C wartości porowatości uzyskane dwoma metodami są zbliżone. Warunki obróbki termicznej (923 K) wskazują na to, że w fazie krzemianowej szkieł wyjściowych, z których uzyskuje się szkło C i D, występuje bor, co prowadzi do tworzenia się ultraporów. Obróbka w KOH (dla szkieł D) pogłębia dodatkowo ten proces. Występowanie ultraporów prawdopodobnie nie ma wpływu na wartość porowatości wyznaczonej metodą wagową, ale jest bardzo prawdopodobne, że obecność wody zaadsorbowanej w ultraporach wnosi wkład do obserwowanych procesów relaksacji. Dlatego wartość porowatości dla szkła D obliczona z pomiarów dielektrycznych jest większa.



Rys. 26. Temperaturowa zależność czasu relaksacji czwartego procesu relaksacyjnego dla szkieł A, B, C i D [114]

Maksimum strat dielektrycznych czwartego procesu relaksacyjnego jest słabo widoczne dla wszystkich badanych szkieł z powodu dużych strat związanych z przewodnością. Ten proces relaksacyjny jest prawdopodobnie procesem polaryzacyjnym na granicy faz związanym z pułapkowaniem swobodnych nośników ładunku na granicy matryca–powietrze wewnątrz próbki.

Pułapkowanie ładunków na granicy faz powoduje rozseparowanie ładunków na makroskopowe odległości lub tworzenie ładunku przestrzennego z odpowiednio długim czasem relaksacji niezależnym od temperatury (rys. 26). Można zauważyć zależność wartości czasu relaksacji od rozmiarów porów: im większe pory, tym wolniejszy proces relaksacji. Jedynie dla szkła C nie obserwuje się podobnej zależności. Wskazuje to na istnienie wielu pułapek zarówno w matrycy szkła, jak i na wewnętrznej powierzchni porów, obecność których uniemożliwia ruch nośników ładunku na długie odległości.

Podsumowanie

1. Pomiary pojemności i konduktancji szkieł po poddaniu ich działaniu par toluenu są efektywne w określeniu tekstury szkieł porowatych (ujawnienie porów o różnych rozmiarach).

2. Spektra dielektryczne odzwierciedlają różne stany zaadsorbowanej wody na wewnętrznej powierzchni porów.

3. W szkłach porowatych o niewielkiej koncentracji wody występuje ona w strukturze zbliżonej do struktury lodu. Ilość zaadsorbowanej wody jest niewystarczająca do utworzenia struktury lodu. Silny ponadto wpływ stykających się faz: powierzchni porów i powietrza prowadzi do powstania dużej liczby defektów.

4. W cienkiej warstwie wody znajdującej się na powierzchni porów zachodzi reorientacja pojedynczych molekuł wody i ruch defektów w strukturach zbliżonych do struktury lodu.

5. Analiza procesu relaksacyjnego związanego z perkolacją wzbudzenia elektrycznego dała możliwość wyznaczenia wymiarów fraktalnych badanych szkieł.

6. Pokazano, że metoda odpowiedzi dielektrycznej umożliwia określenie porowatości materiałów. Badania wykazały, że metoda ta jest bardzo czuła i dokładna dla określenia rzeczywistej porowatości.

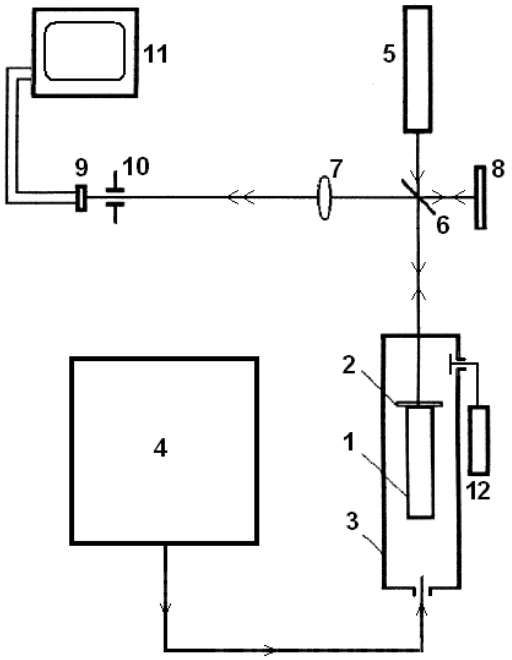
4.3. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

4.3.1. METODY BADAWCZE

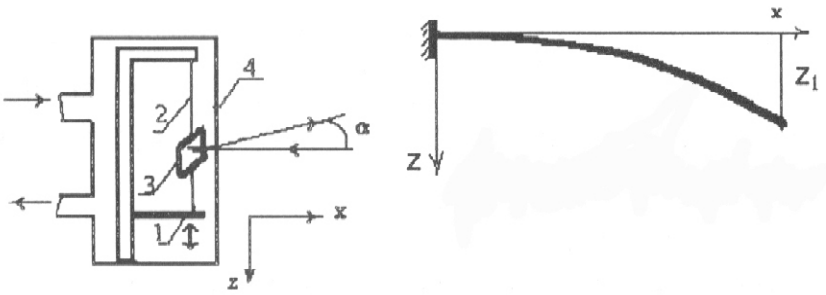
Pomiary zmian wymiarów liniowych oraz ugięcia próbek szkła porowatego w funkcji wilgotności wykonano na specjalnie skonstruowanym stanowisku opartym na interferometrze Michelsona (rys. 27). Próbka (1) umieszczona była w komorze (3), do której podawano mieszaninę suchego i wilgotnego powietrza. Wilgotność w komorze można było zmieniać od 10 do 90%. Na dokładność pomiarów wpływa szybkość strumienia gazów. Jako źródła światła stosowano laser He–Ne emitujący światło o długości fali 632,8 nm. Wiązka światła za pomocą zwierciadła półprzepuszczalnego (6) rozdzielona została na dwie wiązki. Jedna z nich odbijała się od ruchomego zwierciadła (2) stykającego się z badaną próbką i za pomocą zwierciadła (6) kierowana była w stronę mikroobiektywu. Druga wiązka po odbiciu od zwierciadła (8) padała również na mikroobiektyw. Obie wiązki przebywały różne drogi optyczne i interferowały w płaszczyźnie dwóch fotodiod (9) ze szczeliną (10) ustawioną równolegle do powstających prążków. Zmiany rozmiarów liniowych próbek pod wpływem zmian wilgotności prowadzą do przesunięcia obrazu interferencyjnego. Na podstawie liczby prążków interferencyjnych przechodzących przez szczelinę i kierunku ich przesuwania się określono zmianę rozmiarów liniowych badanych szkieł.

Pomiary ugięcia próbek wykonano na tym samym stanowisku pomiarowym. Schemat komory pomiarowej przedstawiono na rysunku 28. Jeden z końców próbki był zamocowany, wyznaczano zmiany położenia z drugiego końca proporcjonalnego do kąta ugięcia α.

Pomiary modułu sprężystości wykonano metodą ultradźwiękową. Badania ultradźwiękowe umożliwiają ocenę właściwości materiału bez zniszczenia jego struktury i stosowane są powszechnie na przykład w geomechanice i fizyce ciała stałego. W pracy po raz pierwszy zostały zastosowane do określenia właściwości



Rys. 27. Stanowisko do pomiarów zmian rozmiarów liniowych szkieł porowatych: 1 – próbka, 2 – ruchome zwierciadło, 3 – komora izolowana, 4 – system regulujący wilgotność w komorze, 5 – laser He–Ne, 6 – zwierciadło półprzepuszczalne, 7 – mikroobiektyw, 8 – zwierciadło referencyjne, 9 – fotodiody, 10 – szczelina, 11 – komputer, 12 – higrometr



Rys. 28. Komora do pomiaru ugięcia (4): 1 – próbka dwuwarstwowa, 2 – sprężyna 3 – zwierciadło [131]

sprężystych szkieł porowatych [132, 133]. Układ pomiarowy składał się z defektoskopu ultradźwiękowego z przetwarzaczem cyfrowym typu UMT-12 (produkcji Ultramet) oraz dwóch głowic nadawczej i odbiorczej. Próbkę szkła porowatego umieszczano między głowicami. Mierzono czas przechodzenia impulsu ultradźwiękowego przez próbkę. Znając drogę przejścia impulsu, obliczono wartość prędkości fali podłużnej V_L i poprzecznej V_T. Na podstawie pomiarów prędkości fali podłużnej V_L i poprzecznej

V_T można wyznaczyć dynamiczny moduł sprężystości zgodnie z następującym wzorem [132]:

$$E_d = (V_L)^2 \rho \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \tag{10}$$

gdzie ρ jest gęstością. Współczynnik Poissona ν oblicza się na podstawie wzoru:

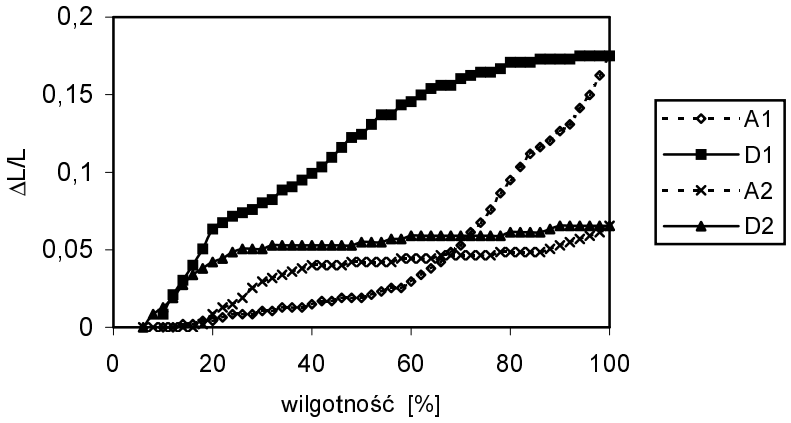
$$\nu = \frac{0{,}5 - \left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{1 - \left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \tag{11}$$

Wartości dynamicznego modułu sprężystości szkieł porowatych wyznaczono pośrednio, na podstawie pomiarów prędkości fali powierzchniowej w szkle porowatym oraz współczynników korelacyjnych, które specjalnie wyznaczono do tego celu na podstawie badań ultradźwiękowych szkieł wyjściowych [132].

Pomiary zmian wymiarów liniowych próbek w zależności od wilgotności otaczającej atmosfery oraz pomiary dynamicznego modułu sprężystości wykonano dla próbek na wskroś porowatych, podczas gdy zmiany ugięcia pod wpływem zmian wilgotności wyznaczono dla struktur dwuwarstwowych.

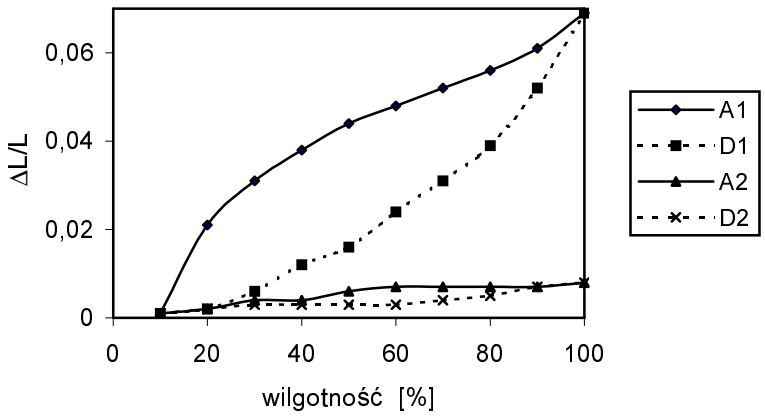
4.3.2. WPŁYW WILGOTNOŚCI NA ZMIANY WYMIARÓW LINIOWYCH SZKIEŁ POROWATYCH

Umieszczenie szkieł porowatych w wodzie lub nawet w parze wodnej powoduje tworzenie dużych naprężeń mechanicznych. Wymiary liniowe próbki szkła porowatego zmieniają się. Takie zmiany wymiarów wpływają silnie na działanie odpowiednich elementów optycznych. Podjęto próbę zmierzenia liniowych wymiarów szkła porowatego o różnej zawartości wody w szkle. Wielkość i charakter zmian liniowych rozmiarów zależą od struktury badanego szkła (wielkość porów, obecność żelu krzemionkowego). Na rysunkach 29 i 30 przedstawiono zależności względnych zmian długości próbek szkła C, D i A uzyskanego ze szkła wyjściowego II podczas adsorpcji i desorpcji pary wodnej. Obecność żelu krzemionkowego w szkle porowatym powoduje w warunkach zmian wilgotności otaczającego środowiska pojawienie się dwóch konkurujących sił: rozciągających sił pęcznienia żelu i ściskających sił kapilarnych związanych z powstawaniem menisków w porach o małych rozmiarach. Przewaga jednych sił nad drugimi prowadzi do różnych przebiegów krzywych adsorpcji-desorpcji.



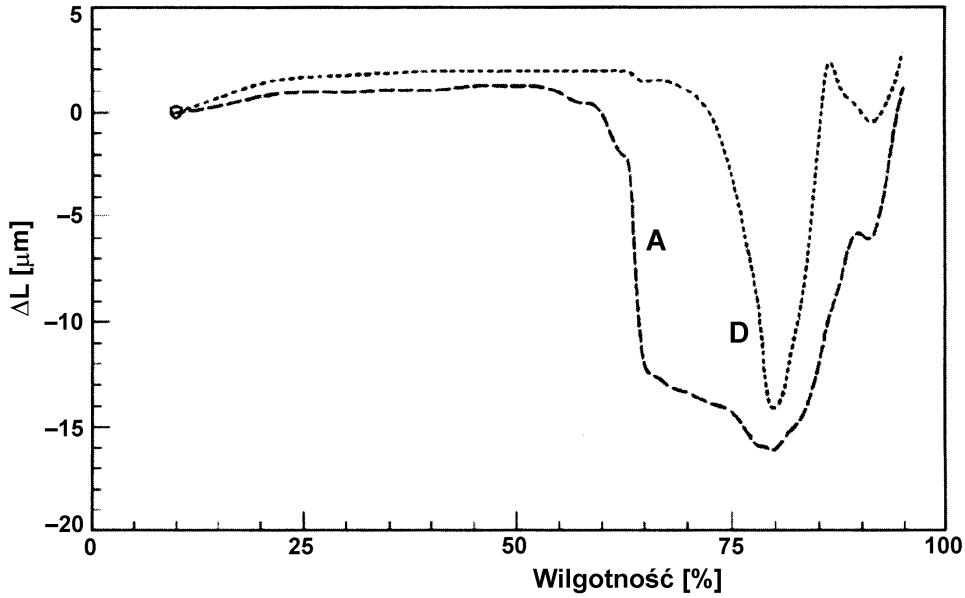
Rys. 29. Zależność liniowych rozmiarów szkła porowatego od wilgotności:
1 – szkło C, 2 – szkło D (A – adsorpcja, D – desorpcja)

Charakter przebiegu krzywych adsorpcji i desorpcji szkła C (rys. 29) wskazuje na to, że w całym zakresie wilgotności siły pęcznienia żelu krzemionkowego przeważają nad siłami kapilarnymi. Szkło D uzyskano w wyniku obróbki szkła C w KOH, w rezultacie której następuje wydalenie z porów żelu krzemionkowego. Zmniejszenie zmian liniowych rozmiarów wyjściowego szkła porowatego D oraz zwiększenie porowatości w porównaniu z wyjściowym szkłem C wskazuje z jednej strony na zmniejszenie sił kapilarnych spowodowanych wzrostem wielkości porów i jednocześnie na niepełne wyługowanie żelu krzemionkowego. Podobny charakter krzywych adsorpcji i desorpcji wykazuje szkło porowate A. W wyniku obróbki w hexamethyldisilazanie



Rys. 30. Zależność liniowych rozmiarów szkła porowatego A: 1 – przed obróbką,
2 – po obróbce w HMDS od wilgotności (A – adsorpcja, D – desorpcja)

zmiany rozmiarów liniowych próbek szkła porowatego są znacznie mniejsze (rys. 30). Przebieg krzywych adsorpcji i desorpcji wskazuje na przewagę sił kapilarnych, choć puchnięcie żelu krzemionkowego całkowicie nie zanika. Zmniejszenie zmian deformacji próbki jest związane z pojawieniem się grup metylowych na powierzchni porów, które powodują hydrofobilność powierzchni.



Rys. 31. Zależność zmian liniowych rozmiarów krzemionkowego szkła żelowego od wilgotności (A – adsorpcja, D –desorpcja) [93]

Dla porównania procesów zachodzących w materiale porowatym pod wpływem wody wykonano pomiary względnych zmian wydłużenia próbek szkła porowatego uzyskanego metodą zol–żel (rys. 31). W zakresie wilgotności 10–70% nie obserwuje się zmian rozmiarów liniowych próbek. Nagłe zmniejszenie rozmiarów szkła dla 80% wilgotności można wyjaśnić pojawieniem się sił kapilarnych związanych z powstawaniem menisków w mniejszych porach o średnicy 15 nm, a dla 90% w porach większych o średnicy 32 nm (rys. 8). Obserwowane różne zależności zmian wydłużenia próbek szkła porowatego otrzymanego metodą tradycyjną (przez ługowanie dwufazowego szkła) i zol–żel można wyjaśnić różnicą struktury powierzchni porów obu typów szkieł (nieobecność żelu krzemionkowego w porach krzemionkowych szkieł żelowych).

Wyniki pomiarów zmian wymiarów liniowych próbek szkła porowatego w zależności od wilgotności porównano z pomiarami ugięcia planarnych struktur składających się z cienkiej warstwy szkła porowatego (grubości 0,1–0,2 mm) uformowanej na litym podłożu wyjściowego szkła sodowo-borokrzemianowego. Stwierdzono zmiany ugięcia elementu dwuwarstwowego w wilgotnej atmosferze [131]. Ze względu na liniową zależność ugięcia od wilgotności taka dwuwarstwowa struktura może być zastosowana jako czujnik wilgotności, co zostało omówione w rozdz. 6.2.

Przedstawiono dalej jedynie prosty model teoretyczny do oszacowania stałych sprężystości i naprężeń w objętości szkła porowatego. Rozważamy belką o szerokości W i grubości D, która jest równa grubości dwuwarstwowej płytki. Grubość warstwy porowatej d_p jest dużo mniejsza niż grubość płytki. Naprężenia rozciągające σ, które pojawiają się w cienkiej warstwie porowatej, powodują ugięcie belki. Moment zginający M (z uwzględnieniem neutralnej powierzchni belki leżącej w środku jej przekroju [134]) wyraża się wzorem:

$$M = \sigma d_p W \frac{D}{2}$$

Zależność między promieniem krzywizny belki R i M można przedstawić następująco [134]:

$$M = \frac{YI}{R}, \quad \frac{1}{R} = \frac{d^2 z}{dx^2} \tag{12}$$

gdzie: x i z – współrzędne punktów w belce, Y – moduł Younga szkła nieporowatego, I – moment bezwładności przekroju belki.

Dla belki o przekroju prostokątnym

$$I = WD\frac{D^2}{12}$$

Po rozwiązaniu równania (12) otrzymamy wyrażenie na przesunięcie końca belki z_1 w postaci:

$$z_1 = \frac{3\sigma d_p L^2}{D^2 Y} \tag{13}$$

Rozszerzenie wypukłej zewnętrznej powierzchni belki (powierzchni z warstwą szkła porowatego)

$$\Delta L_1 \approx \frac{DL}{2R}$$

Wartość ΔL_1 jest znacznie mniejsza niż wartość ΔL dla próbki na wskroś porowatej o tej samej długości i poddanej takiej samej procedurze absorpcji. Naprężenie rozciągające w warstwie szkła porowatego można napisać w postaci:

$$\sigma = Y_p \frac{\Delta L - \Delta L_1}{L} \approx Y_p \frac{\Delta L}{L} \tag{14}$$

gdzie Y_p – moduł Younga szkła porowatego, zatem stosunek Y_p/Y wynosi:

$$\frac{Y_p}{Y} = \frac{z_1 D^2}{3 d_p \Delta L L} \tag{15}$$

Dla typowych parametrów $d_p = 0{,}1$ mm, $D = 0{,}4$ mm, $\Delta L = 0{,}22$ mm, $z_1 = 0{,}72$ mm ten stosunek jest równy $Y_p/Y = 0{,}12$. Dla struktur dwuwarstwowych wykonanych na podłożu z tego samego szkła litego 1 wartości Y_p/Y mieściły się w przedziale 0,1–0,15. Moduł Younga szkła nieporowatego (podłoża) wynosi $Y = 5 \cdot 10^{10}$ Pa. Na podstawie wyrażenia (14) można oszacować wewnętrzne naprężenia w szkle porowatym. Maksymalne wartości naprężenia (odpowiadające wilgotności dochodzącej do 100%) są na poziomie $5 \cdot 10^7$ Pa.

4.3.3. DYNAMICZNY MODUŁ SPRĘŻYSTOŚCI

W tabeli 8 przedstawiono wartości dynamicznego modułu sprężystości, E_d, szkieł wyjściowych (A0, C0) oraz uzyskanych z nich szkieł porowatych (A, B, C i D). Podane w tabeli wartości sugerują, że dynamiczny moduł sprężystości zależy od struktury badanych szkieł porowatych. Można wykazać, że na właściwości mechaniczne szkieł porowatych znaczący wpływ ma stan powierzchni porów. Po umieszczeniu szkła w wilgotnej atmosferze powstają znaczne naprężenia mechaniczne, co powoduje zmiany dynamicznego modułu sprężystości. Dynamiczny moduł sprężystości badanych szkieł porowatych w wyniku adsorpcji wody maleje w stosunku do modułu uzyskanego dla porowatych szkieł wyjściowych, a następnie po wygrzaniu szkieł w temperaturze 423 K zwiększa się (tabela 9). Jak pokazano w rozdziale 4.2.3 w wyjściowych szkłach porowatych, znajdujących się w atmosferze powietrza, występuje nie więcej niż 3,2% wody. W celu zmniejszenia naprężeń mechanicznych, powstających w szkłach w wyniku adsorpcji nawet tak niewielkiej ilości wody, wyjściowe próbki szkła porowatego poddano obróbce w HMDS, a także obróbce termicznej w temperaturze 923–1023 K. Stwierdzono zwiększenie dynamicznego modułu sprężystości zarówno po obróbce chemicznej, jak i termicznej (tabela 9). Zaobserwowane zmiany związano z procesami zachodzącymi w szkle podczas adsorpcji

Tabela 8. Wartości dynamicznego modułu sprężystości E_d szkieł wyjściowych (A0, C0) i otrzymanych z nich szkieł porowatych (A, B, C i D)

Szkło	A0	A	B	C0	C	D
E_d [10^4 MPa]	4,48–4,63	0,51–1,19	0,76–1,35	4,51–4,64	1,91–2,00	1,93–2,13

$\Delta E_d = \pm 0{,}01 \cdot 10^4$ MPa

Tabela 9. Wartości dynamicznego modułu sprężystości E_d szkieł porowatych poddanych obróbce termicznej i chemicznej [133]

Szkło E_d [10^4 MPa]	A	C
Szkło porowate	0,59	1,97
Po adsorpcji wody	0,51	1,72
Po wygrzaniu w 423K	0,61	2,00
Przed obróbką chemiczną	1,19	1,97
Po traktowaniu w HMDS	1,22	2,06
Przed obróbką termiczną	1,10	2,04
923K	2,38	2,07
973K	3,30	2,22
1023K	4,14	2,.32

$\Delta E_d = \pm 0{,}01 \cdot 10^4$ MPa

i desorpcji wody. Jeśli szkło porowate adsorbuje wodę, to dla małych koncentracji wody rozszerza się, staje się mniej sztywne i moduł sprężystości maleje. Po wygrzaniu próbek szkła porowatego następuje desorpcja wody fizycznie (i częściowo chemicznie) związanej. Szkło staje się bardziej sztywne i moduł sprężystości zwiększa się. Po obróbce w HMDS fizyczna adsorpcja wody staje się praktyczne niemożliwa, moduł sprężystości zwiększa się. Obserwowane po obróbce chemicznej zmiany dynamicznego modułu sprężystości są większe dla szkła C, gdyż wyjściowe szkło porowate, przechowywane na powietrzu, adsorbuje więcej wody niż wyjściowe szkło A (rozdział 4.2.3). Uzyskane rezultaty są w pełnej zgodności z wynikami badań zmian rozmiarów liniowych szkieł w wyniku adsorpcji wody (rozdział 4.3.2). Zwiększanie wartości modułu sprężystości po obróbce w temperaturze powyżej 923 K jest spowodowane rozpoczęciem procesu konsolidacji (zasklepianie porów).

Podsumowanie

1. Stwierdzono, że w wyniku adsorpcji wody wymiary liniowe próbek szkła porowatego zwiększają się. Wielkość tych zmian jest uwarunkowana obecnością żelu krzemionkowego.

2. Opracowano prosty przybliżony model, który umożliwia oszacowanie naprężeń mechanicznych pojawiających się w szkle porowatym w wyniku adsorpcji wody.

3. Pokazano, że metodą fali ultradźwiękowej można wyznaczyć moduł sprężystości szkła porowatego.

4. Stwierdzono, że wartości modułu sprężystości są ściśle związane ze stanem powierzchni porów.

5. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ IMPREGNOWANYCH

Szkła porowate po wprowadzeniu do porów różnych substancji są obiecującym materiałem do uzyskania różnych urządzeń elektronicznych i optycznych. Wprowadzona substancja może tworzyć dodatkowy podsystem określony jej właściwościami, rozwinąć powierzchnię wewnętrzną szkieł porowatych lub nadawać nowe właściwości szkłu porowatemu w wyniku wzajemnego oddziaływania ze ściankami porów. Bardzo istotne zatem jest określenie fizycznych właściwości szkieł porowatych przed i po impregnacji. W pracach [91, 94, 101, 135–138] przedstawiono rezultaty badań autorki uzyskane dla szkieł porowatych po wprowadzeniu do porów badanych szkieł węgla, srebra, miedzi, cezu i potasu.

5.1. IMPREGNACJA SZKIEŁ POROWATYCH I METODY BADAWCZE

W celu impregnacji próbki szkła porowatego umieszczono w wodnych roztworach azotanów cezu, potasu, srebra, a następnie wygrzewano w temperaturze 423 K. Szkła po nasączeniu roztworem srebra dodatkowo poddano obróbce termicznej w 823 K. Miedź wprowadzano do szkła porowatego z wodnego roztworu siarczanu miedzi. Po impregnacji próbkę wygrzewano w temperaturze 593 K. W celu wprowadzenia węgla do porów szkło umieszczano w wodnym lub alkoholowym roztworze glukozy o różnej koncentracji. Następnie suszono i wygrzewano przez kilka minut w temperaturze 473–493 K. W wyniku rozkładu glukozy próbki szkła uzyskiwały brązowoczarny kolor.

Dla wyjaśnienia procesów zachodzących w szkłach po ich impregnacji przeprowadzono badania przewodnictwa stałoprądowego, luminescencji i gęstości optycznej. Określono ponadto wpływ impregnacji na właściwości mechaniczne szkieł porowatych. Rozkład wielkości porów wyznaczono za pomocą metody adsorpcji–desorpcji pary wodnej.

Przewodnictwo stałoprądowe określono tradycyjną metodą trójelektrodową oraz metodą termostymulowanej polaryzacji. W metodzie termostymulowanej polaryzacji (TSPC) próbkę umieszczoną w stałym polu elektrycznym ogrzewa się ze stałą szybkością. Podczas grzania rejestruje się prąd płynący przez próbkę (TSPC-1). Następnie próbkę chłodzi się do niskiej temperatury z włączonym polem i ponownie ogrzewając, zapisuje się prąd TSPC-2 [139–142]. Doświadczenia wykazują, że wartości przewodnictwa stałoprądowego otrzymane z krzywej TSPC-2 są takie same jak w przypadku zastosowania standardowych metod. Układ do pomiaru przewodnictwa składa się z komory pomiarowej, zasilacza, układu próżniowego, elektrometru, regulatora temperatury oraz układu rejestrującego wartości prądu.

Pomiary współczynnika transmisji w zakresie 200–1200 nm wykonano za pomocą spektrofotometru SF-46. Impregnowane próbki szkła porowatego umieszczone były w jednym ramieniu spektrofotometru, podczas gdy identyczna próbka wyjściowego szkła porowatego znajdowała się w drugim ramieniu.

Wykonano ponadto pomiary luminescencji szkieł porowatych wypełnionych węglem poddanych dodatkowo obróbce w temperaturach powyżej 753 K. W dalszej części pracy proces wprowadzenia węgla do szkła porowatego a następnie wygrzewanie próbki w wysokich temperaturach jest określany jako „specjalna obróbka węglem" lub „proces redukcji węglem".

Widma wzbudzenia luminescencji i widma luminescencji szkła porowatego po specjalnej obróbce węglem mierzono w standardowym układzie pomiarowym. Próbki w pomiarach widm luminescencji wzbudzane były linią laserową 330 nm (10 mW) lub 337 nm (10 ns, 10 mW), w pomiarach widm wzbudzenia natomiast światłem emitowanym przez lampę deuterową lub rtęciową z zastosowaniem różnych filtrów.

W pomiarach rozdzielonego w czasie widma luminescencji próbki szkła były wzbudzane światłem laserowym (337 nm, 10 ns, 100 J/m^2) lub światłem wysyłanym przez lampę rtęciową ze specjalnymi filtrami. Kwasistacjonarne widma luminescencji mierzono z użyciem systemu liczącego fotony. Stosowano dwie wersje pomiarów widm rozdzielonych w czasie. Pierwsza metoda polegała na zapisie zanikania luminescencji po wyłączeniu wzbudzającego impulsu. Długość impulsu była regulowana za pomocą specjalnie skonstruowanego układu mechanicznego. Powiększony sygnał, proporcjonalny do intensywności luminescencji dla określonej długości fali, był przetwarzany przez wielokanałowy analizator (NTA-1024EMG). W drugiej metodzie, aby uzyskać zapis kwasistacjonarny widma luminescencji, próbki szkła były umieszczane na wirówce (częstotliwość kołowa 50 Hz). Wirówka miała kształt walca, na którego zewnętrznej powierzchni znajdowała się badana próbka. Źródło światła i fotodetektor umieszczono na obwodzie wirówki w pewnej odległości od siebie. Detektor rejestrował światło luminescencji dopiero po określonym czasie od momentu jej wzbudzenia.

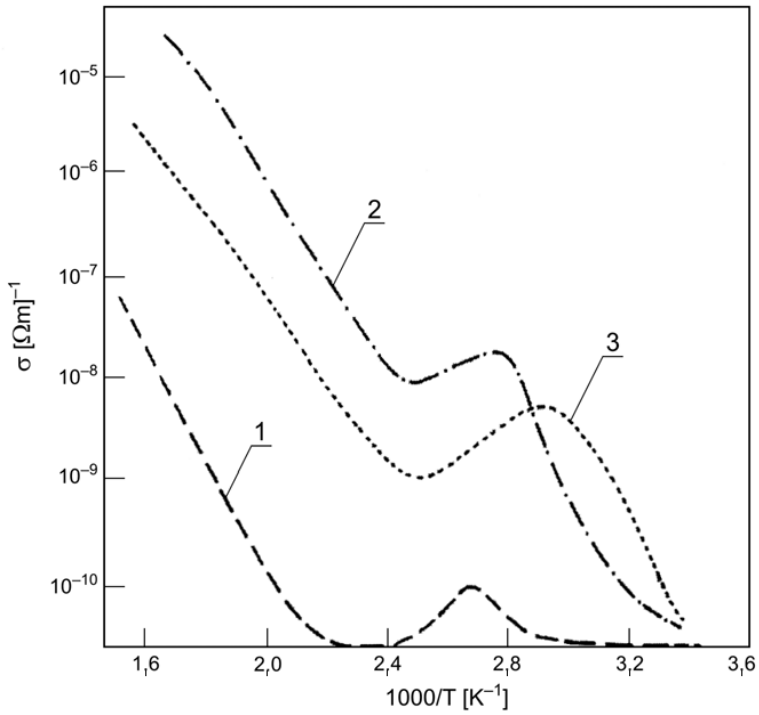
Pozostałe metody pomiarowe omówiono w rozdziale 3 i 4.

Pomiary wykonano dla próbek szła porowatego na wskroś.

5.2. WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA

5.2.1. WPŁYW KONCENTRACJI WPROWADZONYCH SUBSTANCJI JONOGENNYCH I STRUKTURY SZKIEŁ POROWATYCH NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE

Zbadano wpływ koncentracji wprowadzonych jonów i struktury szkieł porowatych (przed i po obróbce w KOH) na zmiany ich właściwości elektrycznych. Zaproponowano śledzenie tych zmian przez pomiar przewodnictwa stałoprądowego. Metoda TSPC została zastosowana do określenia zmian zachodzących w szkle porowatym w wyniku wprowadzenia do niego cezu i potasu. Na rysunku 32 pokazano krzywe TSPC-2 dla szkła porowatego II, przed i po impregnowaniu cezem i potasem. Na podstawie analizy składu chemicznego szkieł po impregnacji stwierdzono, że zawartość (w % mol) cezu i potasu była odpowiednio: 1,57 i 1,4. Powyżej 360 K przewodnictwo wykazuje zachowanie arrehniusowskie. Wartości energii aktywacji, W_{dc}, przewodnictwa wynoszą:



Rys. 32. Zależność przewodnictwa stałoprądowego dla szkła II od temperatury:
1 – porowate szkło wyjściowe, 2, 3 – po wprowadzeniu, odpowiednio, cezu i potasu [91]

138 kJ/mol dla szkła porowatego, 89 kJ/mol dla szkła porowatego po impregnacji cezem i 79 kJ/mol dla szkła po wprowadzeniu potasu (niepewność pomiaru ΔW_{dc} = ± 2 kJ/mol). Przewodnictwo w dwufazowym szkle wyjściowym jest związane z ru-

chliwością jonów sodu w ciągłej fazie sodowo-boranowej. Po wyługowaniu tej fazy przewodnictwo jest określone przede wszystkim przez przewodnictwo fazy krzemionkowej (krzywa 1, rys. 32). Po wprowadzeniu cezu i potasu przewodnictwo gwałtownie zwiększa się (krzywe 2, 3, rys. 32). Badania Simmonsa [53] wskazują, że w szkle porowatym umieszczonym w roztworze zawierającym jony modyfikujące sodu, jony te są albo absorbowane, albo zachodzi wymiana jonowa z protonami znajdującymi się na powierzchni porów i żelu krzemionkowego. Można zatem przypuszczać, że jony cezu i potasu pozostają na powierzchni porów i żelu, powodując zwiększenie przewodnictwa. W temperaturze około 375 K dla szkła po ługowaniu oraz w temperaturze 360 K i 340 K, odpowiednio dla szkła po wprowadzeniu cezu i potasu, na krzywych TSPC-2 występuje pik TSPC. Badania wykazały, że obecność tego piku jest prawdopodobnie związana z właściwościami adsorpcyjnymi powierzchni szkła porowatego, co pokazano w rozdziale 4. Przesunięcie piku może być spowodowane modyfikacją powierzchni porów związaną z obecnością różnych i o różnej koncentracji jonów. Powyżej temperatury 360 K przewodnictwo szkieł jest uwarunkowane ruchem jonów cezu i potasu.

Rezultaty badań przewodnictwa w szkłach porowatych po wprowadzeniu miedzi wskazują na zależność przewodnictwa od koncentracji impregnowanego materiału i struktury szkła. Na rysunku 33 pokazano zależność przewodnictwa stałoprądowego (metoda TSPC) szkieł porowatych II, poddanych dodatkowo obróbce w KOH, od koncentracji wprowadzonej miedzi. Zwiększenie koncentracji miedzi wpływa na zwiększenie przewodnictwa i zmniejszenie wartości energii aktywacji (tabela 10).

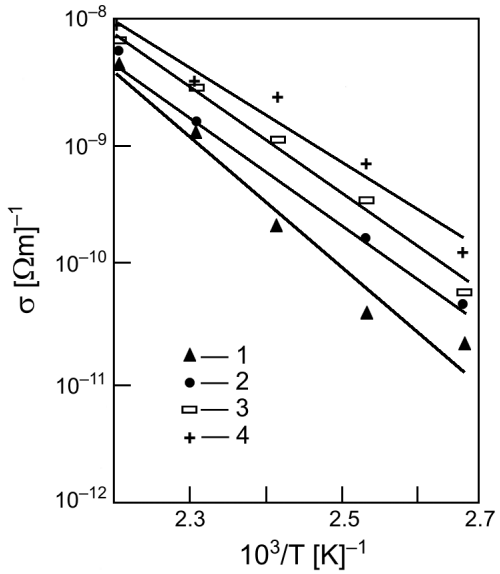
Tabela 10. Wartości energii aktywacji dla szkieł impregnowanych miedzią [143, 144]

Typ szkła	Cu, %mol	W_{dc}, kJ/mol
Szkło porowate po obróbce w KOH	0,48	99
	1,05	83
	1,90	82
	2,54	70
Szkło porowate przed obróbką	1,05	106
Szkło porowate po obróbce w KOH	1,57	91

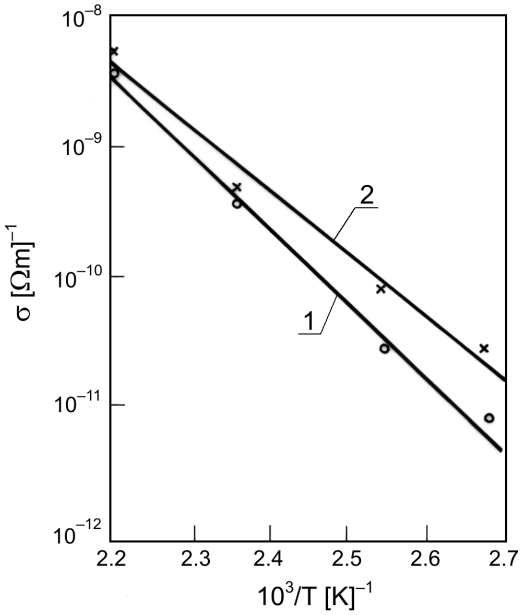
$\Delta W_{dc} = \pm 2$ kJ/mol

Zależność przewodnictwa (mierzonego metodą standardową) od struktury dla próbek szkła porowatego II, przed i po obróbce w KOH, przedstawiono na rysunku 34. Szkła te umieszczano w roztworze azotanu miedzi o tym samym stężeniu (0,8%) i w tym samym czasie. Badanie składu chemicznego uzyskanych szkieł wykazały większą zawartość miedzi w szkłach makroporowatych (wg klasyfikacji Zhdanova) (tabela 10). W tabeli 10 zamieszczono wartości energii aktywacji dla mierzonych szkieł. Po obróbce szkieł porowatych w KOH zwiększa się objętość porów. Porowatość (mierzona jako względny ubytek masy po ekstrakcji fazy sodowo-boranowej) dla szkła mikroporowatego wynosiła 39%, a dla makroporowatego 45%. Obróbka w KOH prowadzi za-

tem do zwiększenia koncentracji wprowadzonej miedzi, zwiększenia przewodnictwa i zmniejszenia energii aktywacji.



Rys. 33. Wpływ koncentracji wprowadzonej miedzi (% mol) na przewodnictwo stałoprądowe dla szkła II: 1 – 0,48, 2 – 1,05, 3 – 1,90, 4 – 2,54 [143]

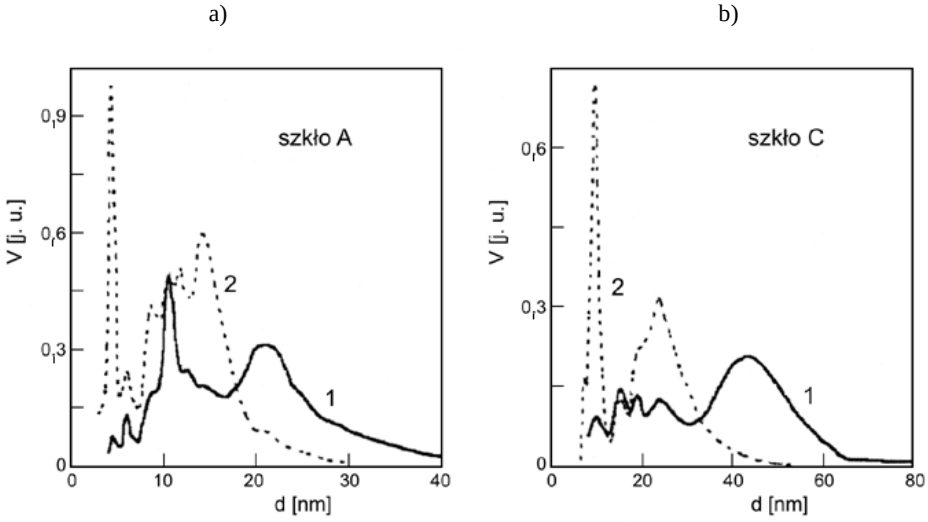


Rys. 34. Przewodność stałoprądowa po wprowadzeniu miedzi do szkła II: 1 – mikroporowate, 2 – makroporowate [144]

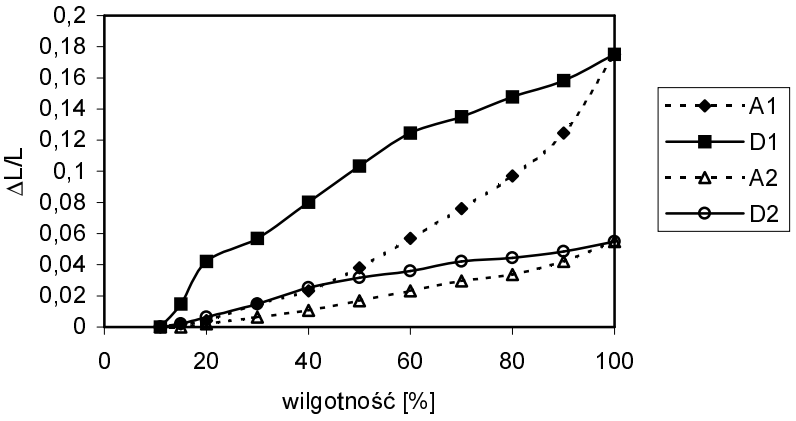
5.2.2. WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHNI PORÓW NA WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ POROWATYCH

Na rysunku 35 pokazano rozkład rozmiarów porów próbek szkła porowatego A i C, przed i po wprowadzeniu potasu („obróbka w KNO_3"). W wyniku impregnacji potasem w próbce A widoczny jest wzrost wkładu małych porów, przy czym zachowują się wszystkie frakcje rozmiarów porów. W szkłach typu C w wyniku obróbki w KNO_3 obserwuje się zanikanie niektórych frakcji porów przy podobnym jak dla szkła A zwiększaniu wkładu porów o małych rozmiarach.

Przedstawione w rozdziale 4 wyniki badań pokazały, że na podstawie pomiarów zależności zmian liniowych szkieł porowatych od wilgotności otaczającej atmosfery można uzyskać informacje o właściwościach sorpcyjnych i mechanicznych badanych szkieł. Uzyskane w tych pomiarach krzywe adsorpcji–desorpcji są wynikiem działania konkurencyjnych sił: kapilarnego ściskania i rozciągających sił związanych z pęcznieniem żelu krzemionkowego. Na rysunku 36 pokazano zależności zmian liniowych rozmiarów od wilgotności dla szkła C przed i po wprowadzeniu potasu. Obserwowane zmiany w przebiegu krzywych adsorpcji i desorpcji są związane z wprowadzeniem potasu do struktury wewnętrznej porów. Zmniejszenie zmian deformacji próbki i zwężenie pętli histerezy po wprowadzeniu potasu wskazuje na zwiększenie sił kapilarnych związanych z powstaniem porów o małych rozmiarach, co potwierdzają pomiary rozkładu wielkości porów. Jednocześnie można sądzić o nieznacznym zmniejszeniu wkładu rozciągających sił pęcznienia żelu spowodowanym obecnością potasu na powierzchni żelu, krzemionkowego. Podobny charakter krzywych uzyskano dla szkła porowatego A.



Rys. 35. Rozkład rozmiarów porów w szkłach: a) A i b) C:
1 – szkło porowate, 2 – szkło po wprowadzeniu potasu



Rys. 36. Zależność liniowych rozmiarów szkła porowatego C od wilgotności:
1 – przed wprowadzeniem potasu, 2 – po wprowadzeniu potasu (A – adsorpcja, D – desorpcja) [137]

Należy podkreślić, że wyniki badań zmiany rozmiarów porów przedstawiono w przedziale małych porów, ponieważ przede wszystkim one odgrywają rolę w opisanych procesach.

Zmniejszenie zmian deformacji badanych szkieł po obróbce w KNO_3 sugeruje wzmocnienie szkieletu szkła porowatego. Potwierdzają to wyniki pomiarów dynamicznego modułu sprężystości dla szkła C (tabela 11). W wyniku obróbki w KNO_3 moduł sprężystości się zwiększa.

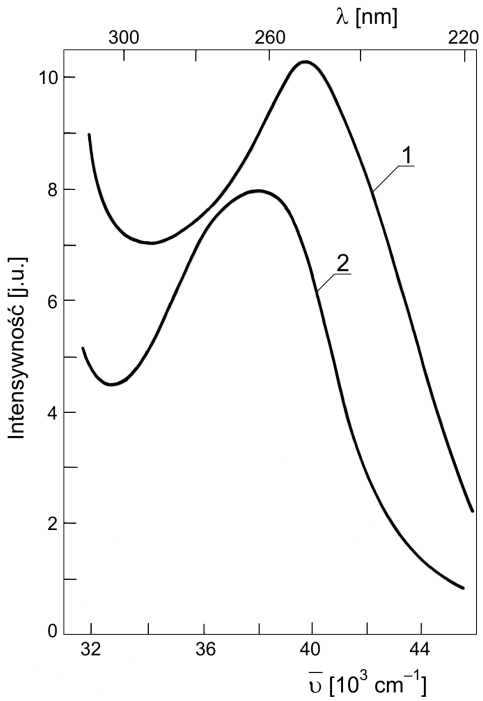
Tabela 11. Wartości dynamicznego modułu sprężystości E_d szkła C
przed i po obróbce w KNO_3 [137]

Szkło	E_d [10^4 MPa] przed obróbką	E_d [10^4 MPa] po obróbce
C	1,56	1,67

$\Delta E_d = \pm 0{,}01 \cdot 10^4$ MPa

Wprowadzenie do szkła porowatego cezu i potasu wpływa na zmianę kształtu widma wzbudzenia luminescencji. Na rysunku 37 przedstawiono widma wzbudzenia luminescencji dla szkła porowatego II, przed i po wprowadzeniu cezu. Analogiczne krzywe dla próbek zawierających potas mają taki sam charakter. W porównaniu z widmem wzbudzenia luminescencji czystych szkieł porowatych widmo wzbudzenia luminescencji próbek zawierających cez i potas jest mniej intensywne i maksimum pasma przesuwa się w kierunku dłuższych fal. Wielkość tego przesunięcia oraz stopień redukcji intensywności luminescencji zależą od koncentracji cezu lub potasu

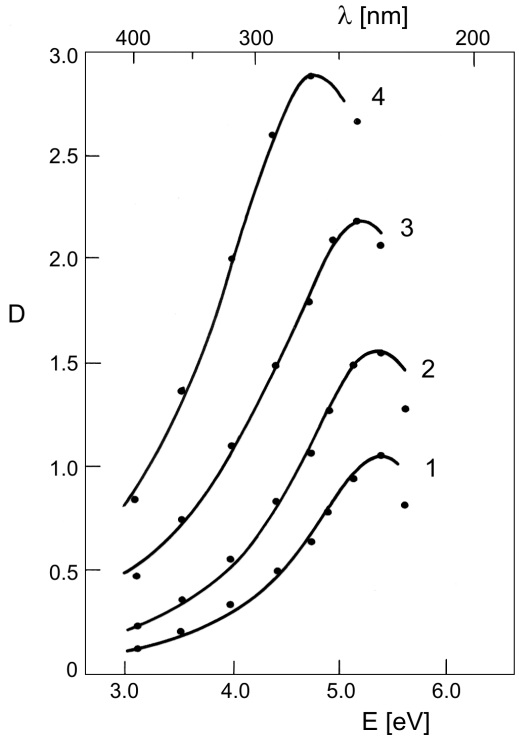
wprowadzonego do porów szkła. Zaobserwowano wyraźną zależność między koncentracją jonów cezu i potasu wprowadzonych do szkieł porowatych i zmniejszeniem intensywności luminescencji wzbudzanej fotonami o energii 5,2 eV. Związano to z procesami zachodzącymi podczas ich impregnacji z roztworów $CsNO_3$ i KNO_3. W czasie suszenia impregnowanych szkieł uwalnia się NO_2 i nadmiarowe jony tlenu reagują z E' centrami i wakansami tlenowymi.



Rys. 37. Widma wzbudzenia luminescencji:
1 – wyjściowe szkło porowate II, 2 – po wprowadzeniu cezu [91]

Pomiary gęstości optycznej szkieł porowatych I z różną koncentracją węgla i srebra umożliwiły określenie struktury wprowadzonych substancji. Na rysunku 38 pokazano zależność gęstości optycznej cząstek węgla w szkle porowatym I w zależności od koncentracji roztworu glukozy. Zależność gęstości optycznej od koncentracji glukozy jest nieliniowa. Obserwowane różne położenie maksimów na krzywych absorpcji dla różnych koncentracji można przypisywać tworzeniu się konglomeratów węgla. Rozmiary tych konglomeratów zwiększają się wraz ze wzrostem koncentracji glukozy. Alexeev-Popov [101] stwierdził, że istnieje jakościowa zgodność między zależnościami uzyskanymi i obliczonymi zgodnie z teorią Mie dla wysoko-dyspersyjnych amorficznych cząstek węgla. Węgiel zatem istnieje w matrycy szkła porowatego w formie zbitych cząstek, a nie w postaci amorficznej warstwy na ściankach porów. Pomiary dyfrakcji promieni X potwierdzają występowanie węgla w amorficznej fazie. Widma absorpcji cząstek węgla uzyskane z wodnych i alkoholowych roztworów glukozy różnią się od

siebie. Obserwowane zmiany mogą być wyjaśnione różną kinetyką krystalizacji glukozy z roztworów wodnych i alkoholowych.



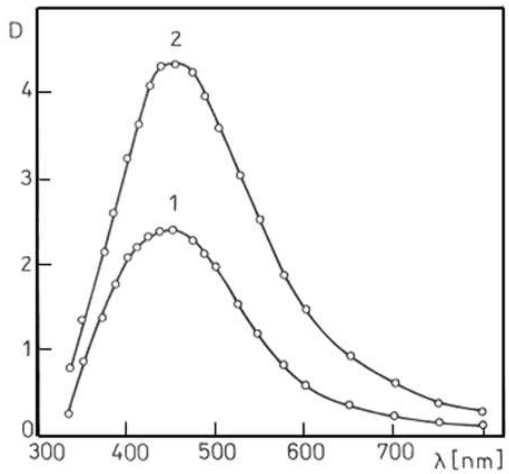
Rys. 38. Gęstość optyczna spowodowana obecnością węgla w szkle porowatym I dla różnej koncentracji roztworu glukozy: 1 – 0,5%, 2 – 1%, 3 – 4%, 4 – 8%; (• dane eksperymentalne, – aproksymacja Lorentza) [101]

Analogiczne efekty w zachowaniu absorpcji optycznej były obserwowane dla szkieł porowatych po wprowadzeniu do nich srebra. Krzywe gęstości optycznej mają kształt dzwonu z maksimum w zakresie 440–480 nm (rys. 39). Jest to typowy charakter przebiegu krzywej dla wysokodyspersyjnego koloidalnego srebra [145]. Podobnie jak dla szkła porowatego zawierającego węgiel obserwuje się nieproporcjonalną zależność maksimum gęstości optycznej od koncentracji roztworu $AgNO_3$. Do opisu widma absorpcji cząstek srebra zastosowano przybliżenia Lorentza:

$$D = \frac{D_0}{1 + \frac{4}{\sigma^2}\left(E_0 - E\right)^2} \tag{16}$$

gdzie: D – gęstość optyczna, D_0 – maksymalna gęstość optyczna, E – energia padającego kwantu światła, E_0 – położenie maksimum, σ – szerokość połówkowa.

Po zastosowaniu przybliżenia do opisu spektrum wysokorozdzielczych materiałów fotograficznych uzyskano bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi [145].



Rys. 39. Gęstość optyczna cząstek srebra w szkle porowatym I dla różnej koncentracji roztworu $AgNO_3$:1 – 0,25 N, 2 – 0,5 N (○ – dane eksperymentalne, – aproksymacja Lorentza) [101]

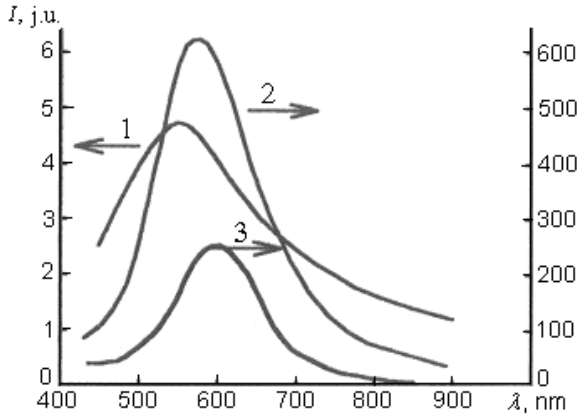
Nie można jednak tego przybliżenia zastosować do cząstek węgla, ponieważ dane dla zakresu ultrafioletowego długości fali $\lambda < 250$ nm nie są dokładne, ze względu na własną absorpcję matrycy szkła porowatego w tym obszarze długości fali. Stosowano zatem jedynie jednostronną aproksymację, która dobrze opisuje dane eksperymentalne dla $\lambda > 250$ nm.

5.2.3. BADANIA STANU POWIERZCHNI PORÓW PODDANYCH SPECJALNEJ OBRÓBCE WĘGLEM

W rozdziale 4 zasugerowano podobieństwo między widmami luminescencji (występującymi w widzialnym zakresie długości fali) szkła porowatego i porowatego krzemu. W celu wyjaśnienia pochodzenia tej fotoluminescencji wykonano pomiary luminescencji szkieł porowatych i porowatego krzemu poddanych specjalnym obróbkom. Próbki szkła porowatego I i II wypełnione 20–40% roztworem glukozy poddano obróbce termicznej w temperaturze 493 K, w wyniku której (jak pokazano powyżej) na powierzchni porów wytworzyły się cząstki węgla. Dalsza obróbka termiczna w temperaturze 763–1023 K stymuluje reakcje między matrycą krzemionkową a węglem, w wyniku tego na powierzchni porów pojawiają się klastery krzemu w miejscach, gdzie występowały nanocząstki węgla. Szkło staje się znów przeźroczyste.

Część próbek wyjściowego szkła porowatego wypełnionych wodą poddano wyładowaniu iskrowemu [94].

Wszystkie trzy rodzaje próbek szkła porowatego (wyjściowe szkło porowate, po specjalnej obróbce węglem i wyładowaniu iskrowym) wykazują w temperaturze pokojowej znaczną fotoluminescencję (widzianą gołym okiem). Szerokie, w przybliżeniu gausowskie pasmo emisji, o szerokości 0,8–1,0 eV z maksimum dla długości fali 550 nm, jest charakterystyczne dla wyjściowych szkieł porowatych I (rys. 40). Widmo fotoluminescencji porowatego krzemu (uzyskanego w procesie wyładowania iskrowego) po jego utlenieniu jest bardzo podobne; różni się jednak od widma fotoluminescencji wyjściowego porowatego krzemu. Zwiększenie czasu utleniania powoduje gwałtowne zmniejszenie intensywności fotoluminescencji. Maksimum pasma przesuwa się w stronę większych energii (pomarańczowobrązowy kolor dla wyjściowego porowatego krzemu, niebieski po utlenieniu). Po wypełnieniu węglem, a następnie wygrzaniu w wysokiej temperaturze szkła porowatego i utlenionego porowatego krzemu, stwierdzono zwiększenie efektywności fotoluminescencji obu typu próbek. Ten wzrost zależy od temperatury wygrzewania i jest największy dla szkła I poddanego obróbce termicznej w temperaturze 993 K. Wyniki eksperymentalne przedstawione na rysunku 40 (krzywa 2) wskazują na zwiększenie intensywności fotoluminescencji o dwa rzędy wielkości. Położenie maksimum przesunęło się z 550 do 580 nm. Zmienia się również kształt widma fotoluminescencji. Podobne zmiany rejestrowano dla próbek szkła porowatego II, lecz maksimum fotoluminescencji zwiększyło się jedynie 3–5 razy. Widmo fotoluminescencji szkła porowatego I poddanego procesowi wyładowania iskrowego ma zbliżony kształt do widma fotoluminescencji tego szkła po procesie redukcji węglem. Obserwuje się jednak 3-krotne zmniejszenie intensywności maksimum fotoluminescencji (krzywa 3).

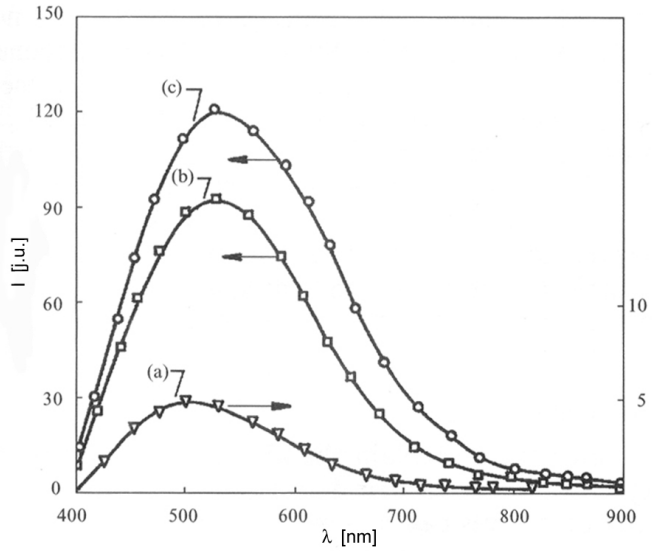


Rys. 40. Widma fotoluminescencji szkła porowatego I:
1 – wyjściowe szkło porowate 2 – po procesie redukcji węglem,
3 – po procesie wyładowania iskrowego [94]

Natura fotoluminescencji w krzemionkowym szkle porowatym nie jest jasna. Podobieństwo efektów obserwowanych w próbkach uzyskanych w różnych technologiach sugeruje, że obserwowane zwiększenie intensywności fotoluminescencji nie jest związane z domieszkami istniejącymi w badanych szkłach.

W podwyższonej temperaturze mogą zachodzić reakcje chemiczne między węglem i SiO_2, w wyniku których w miejscach, gdzie znajdował się węgiel, pojawiają się klastery bogate w krzem. W przypadku wyładowania iskrowego w wyjściowym szkle porowatym podobny rezultat może być związany z termicznym rozkładem SiO_2 lub jego redukcją wodorem (powstałym w procesie dysocjacji wody podczas wyładowania iskrowego).

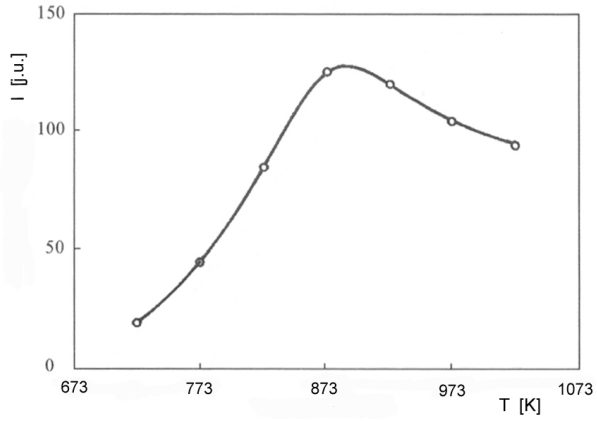
Typowe widma fotoluminescencji mierzone w różnych temperaturach próbek szkła porowatego I przed i po specjalnej obróbce węglem przedstawiono na rysunku 41. Luminescencja wzbudzana była światłem laserowym. Przed pomiarem próbki wygrzano w temperaturze 773 K, aby wyeliminować wpływ absorpcji wody na uzyskane widma luminescencji. Dla próbek poddanych specjalnej obróbce węglem wartość maksimum intensywności fotoluminescencji jest 20 razy większa niż dla próbek wyjściowych (krzywa b). Niewielki wzrost maksimum intensywności fotoluminescencji obserwowano podczas pomiarów wykonywanych w temperaturze 15 K (krzywa c). Można również zauważyć przesunięcie maksimum w stronę większych długości fali od 525 nm do 550 nm.



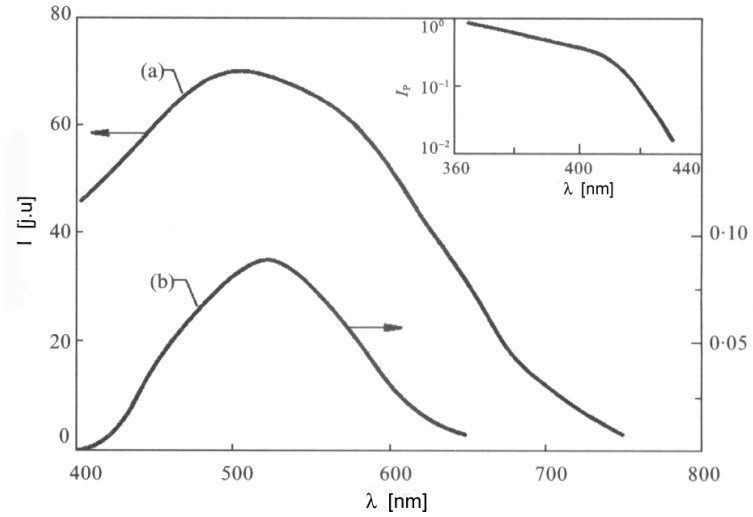
Rys. 41. Widma fotoluminescencji szkła porowatego I: a) szkło wyjściowe, b) i c) po procesie redukcji węglem mierzone odpowiednio w temperaturze 300 K i 15 K [146]

Intensywność fotoluminescencji zależy od temperatury wygrzewania próbek po wprowadzeniu do nich węgla. Na rysunku 42 pokazano zależność intensywności fotoluminescencji od temperatury wygrzewania. Zwiększenie intensywności fotoluminescencji jest związane z pojawieniem się coraz większej ilości klasterów krzemu na powierzchni porów. Zmniejszanie intensywności fotoluminescencji powyżej temperatury 873 K spowodowane może być utlenianiem krzemu w atmosferze powietrza. Pomiary rozdzielonego w czasie widma luminescencji szkieł porowatych umożliwiły opracowanie modelu wyjaśniającego występowanie luminescencji w zakresie widzial-

nym. Pomiary fotoluminescencji wykonane dla szkieł porowatych wypełnionych węglem i poddanych dodatkowej obróbce termicznej w zakresie temperatury 673–973 K wykazały istnienie dwóch składowych emisji: krótko- i długoczasowej. Czas zaniku pierwszej składowej był mniejszy niż 10 ns. Po tym czasie intensywność sygnału gwałtownie malała więcej niż o 3 rzędy wartości. Ze względu na to, że rozdzielczość czasowa rejestrującego systemu wynosiła około 10 ns nie można było rejestrować kinetyki krótkoczasowej składowej luminescencji. W temperaturze pokojowej intensywność długoczasowej luminescencji była o 3 rzędy mniejsza w stosunku do wartości intensywności krótkoczasowej składowej fotoluminescencji.

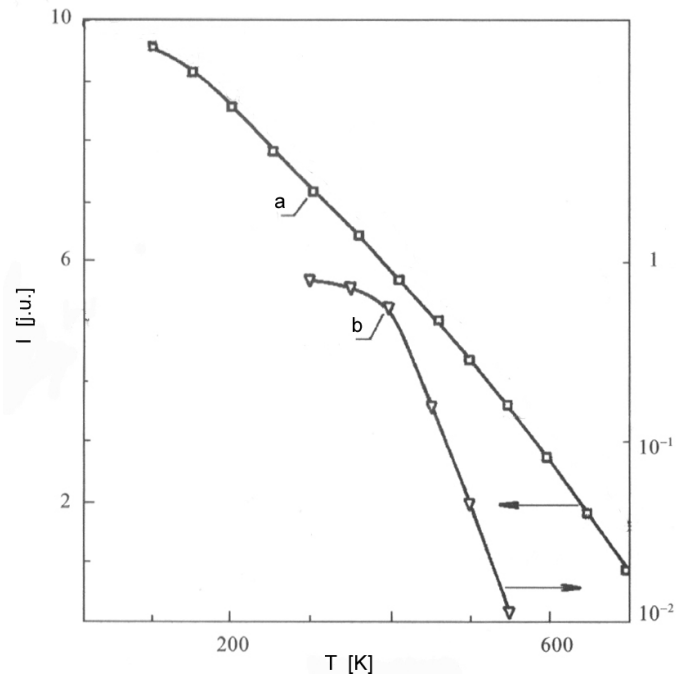


Rys. 42. Intensywność fotoluminescencji szkła porowatego I w funkcji temperatury procesu redukcji węglem [146]



Rys. 43. Widma fotoluminescencji szkła porowatego I po redukcji węglem: a) całkowita fotoluminescencja, b) długoczasowa składowa fotoluminescencji (widmo wzbudzenia pokazano na rysunku wewnętrznym) [146]

Dla fosforescencji (długoczasowej składowej luminescencji) obserwuje się przesunięcie maksimum fotoluminescencji w stronę dłuższych długości fal. Widma fotoluminescencji uzyskane z zastosowaniem wirówki pokazano na rysunku 43b. Jako źródło wzbudzenia zastosowano lampę rtęciową. Graniczna długość fali wzbudzenia długoczasowej luminescencji, określona na podstawie pomiarów widma wzbudzenia (pokazanego wewnątrz rys. 43), wynosi 430 nm (2,9–3 eV). Na podstawie pomiarów stacjonarnej luminescencji stwierdzono, że krótkoczasowa składowa fotoluminescencji może być wzbudzana światłem o długości fali do 600 nm.



Rys. 44. Temperaturowe zależności intensywności fotoluminescencji szkła porowatego I poddanego procesowi redukcji węglem w temperaturze 873 K: a) całkowita fotoluminescencja, b) długoczasowa składowa fotoluminescencji [146]

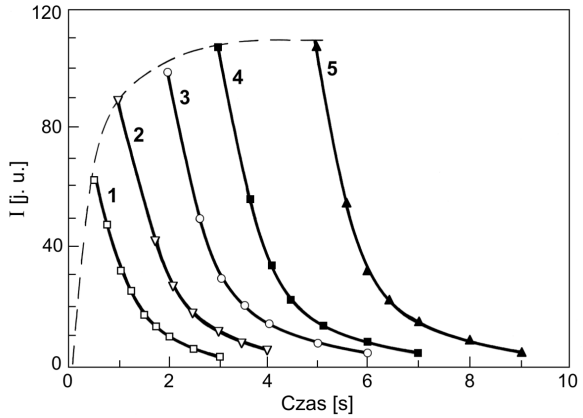
Na rysunku 44 przedstawiono zależność całkowitej i długoczasowej składowej fotoluminescencji od temperatury. Pomiary są powtarzalne do temperatury około 673 K. Długoczasowa składowa fotoluminescencji wykazuje prawie eksponencjalne zachowanie ze średnią energią aktywacji około 0,3 eV. Nieodwracalne zmniejszanie obu składowych fotoluminescencji obserwowano po naświetlaniu badanych próbek w powietrzu w temperaturze powyżej 673 K.

Po wyłączeniu wzbudzenia próbek poddanych specjalnej obróbce węglem obserwuje się prawie eksponencjalny zanik intensywności fotoluminescencji. W tabeli 12 podano czas życia τ_d emisji szkieł porowatych w temperaturze 15, 300 i 400 K. Czas życia długoczasowej składowej fotoluminescencji jest praktyczne niezależny od temperatury aż do 400 K. Powyżej 450 K długoczasowa składowa fotoluminescencji za-

nika, podczas gdy wartości intensywności całkowitej fotoluminescencji są jeszcze równe połowie wartości intensywności fotoluminescencji niskotemperaturowej. Zmniejszenie wartości czasu życia τ_d jest wyraźne dopiero dla $T > 673$ K.

Tabela 12. Czas życia długoczasowej składowej fotoluminescencji [146]

λ, nm	τ_{15}, s	τ_{300}, s	τ_{400}, s
450	–	–	–
500	0,594	0,585	–
550	0,605	0,575	0,450
600	0,585	0,560	–
650	0,580	–	–
700	0,564	–	–

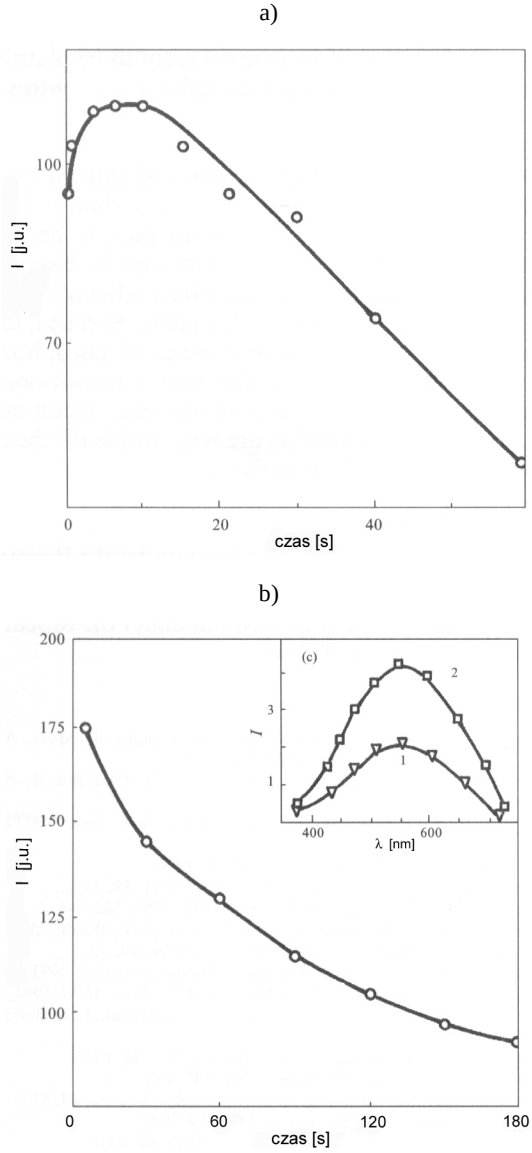


Rys. 45. Zależność fosforescencji szkła I poddanego procesowi redukcji węglem od czasu: t_e = 1 – 0,5 s, 2 – 1,0 s, 3 – 2,0 s, 4 – 3,0 s, 5 – 5,0 s [146]

Zależność długoczasowej składowej fotoluminescencji od czasu (dla różnego czasu wzbudzenia luminescencji t_e) przedstawiono na rysunku 45. Podobne zależności obserwowano dla proszku krzemowego [147]. Widoczny jest prawie eksponencjalny zanik intensywności fotoluminescencji. Intensywność fotoluminescencji zależy od czasu naświetlania (na rysunku linia przerywana). Stała czasowa wynosi około 0,5 s.

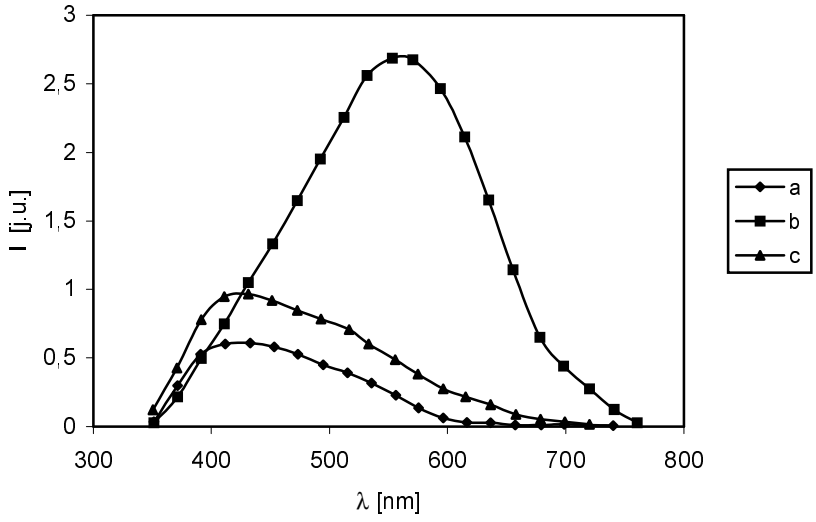
W trakcie pomiarów fotoluminescencji zauważono, że obie składowe luminescencji znacznie maleją, gdy czas naświetlania jest rzędu dziesiątek sekund. Ten efekt był silnie zależny od intensywności promieniowania ultrafioletowego wzbudzającego fotoluminescencję. Na rysunku 46a pokazano zależność intensywności długoczasowej składowej fotoluminescencji, I_p, od czasu. Kolejna ekspozycja światłem o różnych długościach fali lub wygrzewanie w różnej temperaturze w zakresie 373–773 K nie spowodowało zwiększenia intensywności długoczasowej składowej fotoluminescencji. Podobne rezultaty uzyskano dla całkowitej fotoluminescencji po naświetlaniu lampą rtęciową lub halogenową (bez filtrów) (rys. 46b). Dla kilku próbek, w przypadku kiedy składowa ultrafioletowa została wyeliminowana, zaobserwowano przeciwny efekt. Wartość maksimum wzrosła trzykrot-

nie (rys. 46c). Ten stan był niestabilny. Przetrzymywanie w temperaturze pokojowej przez trzy dni spowodowało prawie zupełny powrót do parametrów początkowych.



Rys. 46. Zmiany intensywności fotoluminescencji szkła I poddanego procesowi redukcji węglem: a) fosforescencja (wzbudzana laserem UV), b) całkowita fotoluminescencja (wzbudzana lampą halogenową), c) całkowita fotoluminescencja: 1 – przed, 2 – po naświetleniu przez filtr λ = 0,6 μm [146]

Uzyskane wyniki badań wskazują, że za pojawienie się fotoluminescencji w szkłach porowatych poddanych specjalnej obróbce węglem nie są odpowiedzialne centra defektów związanych z tlenem lub wodą. Energie fotonu odpowiadające maksimom fotoluminescencji są równe 2,3–2,4 eV. Wartości energii wzbudzenia są znacznie większe niż energia centrum niemostkowego tlenu przechwytującego dziurę NBOHC (1,9 eV) [148]. Model NBOHC ponadto nie wyjaśnia istnienia dwóch składowych fotoluminescencji. Badania luminescencji wyjściowych szkieł porowatych wskazywały na to, że defekty związane z wodorem przyczyniają się do pojawienia luminescencji. Dotyczyło to jednak luminescencji występującej w obszarze bliskiej podczerwieni (rozdział 4.1.2). Dla wyjaśnienia natury luminescencji zaproponowano model, który wiąże luminescencję szkieł porowatych występującą w zakresie widzialnym z obecnością niskowymiarowych klasterów krzemu na powierzchni porów. Wskazuje na to fakt, że coraz dłuższe utlenianie szkła porowatego po specjalnej obróbce węglem powoduje drastyczne zmniejszanie fotoluminescencji. W wyniku długiego wygrzewania



Rys. 47. Wpływ warunków wygrzewania szkła porowatego I poddanego procesowi specjalnej obróbki węglem: szkło a) przed obróbką, b) i c) po obróbce i odpowiednio szybkim i wolnym wygrzewaniu

zachodzi pełne utlenienie klasterów krzemowych i krzywa fotoluminescencji staje się podobna do krzywej fotoluminescencji wyjściowego szkła porowatego (rys. 47). Stwierdzono, że intensywność fotoluminescencji badanych szkieł jest większa, jeżeli w porach szkła występuje żel krzemionkowy (wyniki badań przedstawiono poniżej). Można zatem wyciągnąć wniosek, że emisja światła w szkłach porowatych poddanych specjalnej obróbce węglem zachodzi głównie w obszarze mikroporowatym (wg klasyfikacji Zhdanova).

Obserwowaną w szkle porowatym po specjalnej obróbce węglem długoczasową składową fotoluminescencji przypisano rekombinacji nierównowagowych nośników ładunku w klasterach krzemowych, które tworzą się w wyniku reakcji chemicznej.

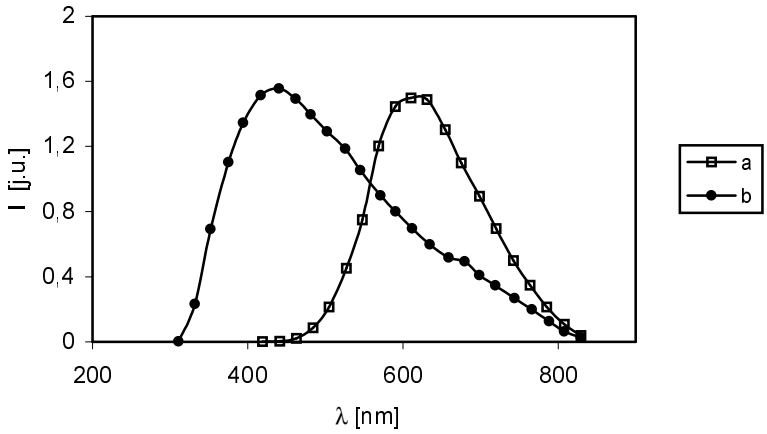
Całkowita liczba klasterów krzemu i ich rozmiary są nieznane, jednak ilość krzemu nie może być większa od ilości węgla wprowadzonego do próbki. Ilość wprowadzonego węgla wskazuje, że krzem nie tworzy systemu perkolacyjnego, tak jak w przypadku czystego porowatego krzemu, lecz istnieje w postaci izolowanych klasterów oddzielonych dwutlenkiem krzemu (rozdział 5.2.2).

Przedstawiono dalej model wyjaśniający naturę krótko- i długoczasowej składowej fotoluminescencji. Jak pokazano na rysunku 43 długoczasowa składowa fotoluminescencji szkieł porowatych po specjalnej obróbce węglem może być rejestrowana dla wzbudzeń o energii kwantów mniejszej od odpowiadającej krawędzi absorpcji krzemionkowej matrycy E_g (E_g jest około 5 eV dla pomiarów z cieczą immersyjną). W proponowanym modelu elektron może być wzbudzony (po wzbudzeniu UV) z pasma walencyjnego klasteru krzemowego do krawędzi ruchliwości matrycy krzemionkowej. W klasterze pozostaje dziura. Można rozpatrywać dwa różne mechanizmy:

I. Elektron może być spułapkowany przez ten sam klaster. Po termalizacji z tworzeniem ekscytonu [149] następuje rekombinacja elektron–dziura. Opisane procesy wyjaśniają występowanie krótkoczasowej składowej fotoluminescencji.

II. Jest również możliwe, że pewna liczba elektronów podczas termalizacji może zmieniać swoje położenie. Po termalizacji będą one przechwytywane w sąsiednich klasterach, a następnie tunelują one do tych klasterów, gdzie znajdują się dziury i tam rekombinują. Dziura może również tunelować w ten sam sposób do miejsc, w których występują elektrony. Zanim elektron i dziura się „spotkają" może zachodzić kilka kroków tunelowania. W każdym z nich elektron (lub dziura) przeskakuje do głębszej pułapki (większy klaster krzemu). Przejścia tunelowe są odpowiedzialne za obserwowaną długoczasową składową fotoluminescencji. Proces ten jest podobny do dalekiej rekombinacji par w półprzewodnikach amorficznych [150]. Pod wpływem wzrostu temperatury następują termiczne przejścia powyżej krawędzi ruchliwości SiO_2, jak i odwrotne przejścia między klasterami o różnych energiach, co wyjaśnia zmniejszenie wartości czasu życia powyżej 400 K [151].

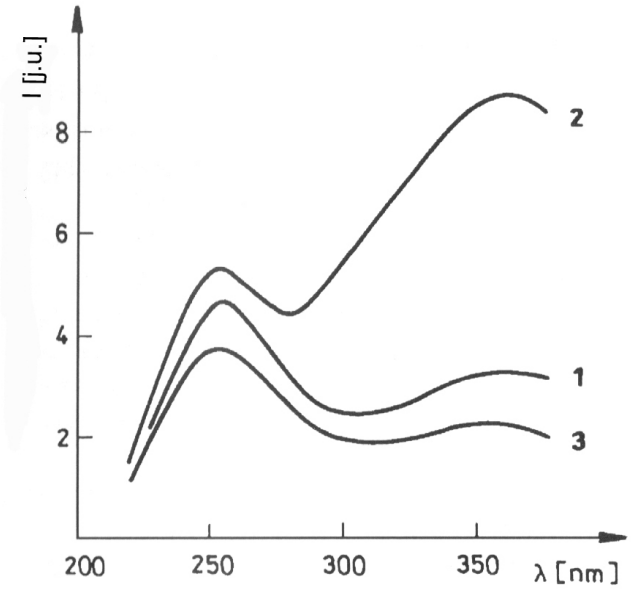
Nieodwracalne zmiany fotoluminescencji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego są związane z fotostymulowanym utlenianiem cząstek krzemu. Fotoutlenianie krzemu pod wpływem pulsacyjnego naświetlania z zakresu ultrafioletu było badane w pracy [152]. Należy podkreślić, że może występować odwrotny proces, powodujący zwiększenie fotoluminescencji. Jest to związane ze wzrostem intensywności fotoluminescencji po naświetlaniu lampą halogenową z filtrem. Można uważać, że jest to spowodowane zmniejszeniem nieradiacyjnej rekombinacji. Zmniejszenie gęstości pułapek na ściankach porów w amorficznym krzemie (*a*-Si:H) oraz amorficznych azotkach krzemu (*a*-$Si_xN_yO_z$:H) było rejestrowane w kilku pracach [153, 154]. Odpowiednie pułapki związano z kompleksami krzemowo-wodorowymi (Si–H–Si). Małe klastery krzemu otoczone przez atomy tlenu i wodoru są bardzo podobne do fragmentów powierzchni porów szkieł (po specjalnej obróbce węglem). Pomiary absorpcji w podczerwieni (rozdział 4.1.2) wskazują na obecność w szkłach porowatych atomów wodoru związanych z krzemem. Pułapki te mogą być rozważane jako centra nieradiacyjnej rekombinacji.



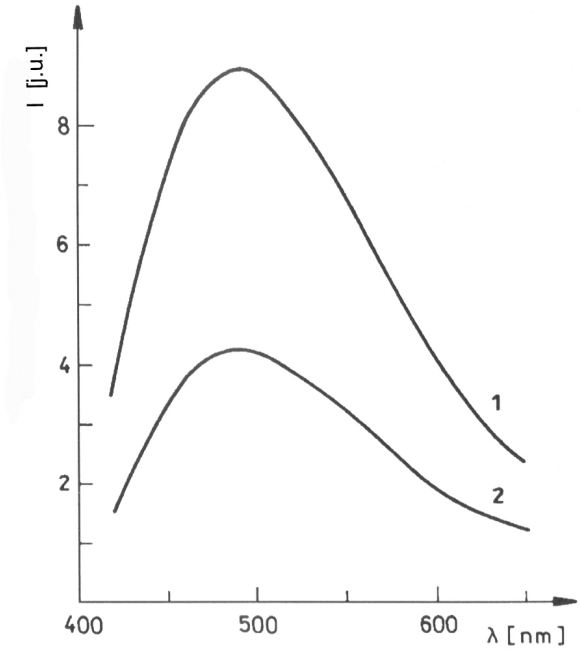
Rys. 48. Widma luminescencji porowatego krzemu: a) przed, b) po procesie redukcji węglem

Wyniki badań luminescencji porowatego krzemu poddanego specjalnej obróbce węglem potwierdzają słuszność przyjętego modelu, który wiąże występowanie fotoluminescencji w szkłach porowatych po obróbce węglem z obecnością klasterów krzemu na powierzchni porów. Na rysunku 48 pokazano widmo luminescencji porowatego krzemu przed i po specjalnej obróbce węglem. W wyniku specjalnej obróbki węglem zachodzi utlenianie istniejących już w krzemie klasterów, co prowadzi do zmniejszania rozmiarów aktywnej powierzchni luminescencji i przesunięcia maksimum luminescencji. Podobne rezultaty obserwowano po poddaniu porowatego krzemu obróbkom chemicznym, wygrzewaniu, gotowaniu w wodzie [155]. Porównanie położenia maksimum luminescencji szkła porowatego po specjalnej obróbce węglem (rys. 47) i porowatego krzemu (rys. 48), wskazuje na podobieństwo natury luminescencji w obu materiałach. Występowanie klasterów krzemu w wyniku specjalnej obróbki węglem stwierdzono również w próbkach uzyskanych metodą zol–żel [156].

Intensywność luminescencji szkieł porowatych po specjalnej obróbce węglem jest zależna od struktury wyjściowego szkła porowatego. Na rysunku 49 przedstawiono widma wzbudzenia luminescencji wyjściowego mikroporowatego (według klasyfikacji Zhdanova) szkła II i po specjalnej obróbce węglem szkła mikroporowatego oraz szkła makroporowatego. Widmo zawiera dwa pasma wzbudzenia luminescencji z zakresu fal widzialnych. Fotoluminescencja wzbudzona światłem o długości 360 nm jest najbardziej intensywna w szkłach mikroporowatych, poddanych procesowi wysokotemperaturowego wygrzewania z węglem (krzywa 2). Podczas procesu redukcji krzemionkowej matrycy na powierzchni porów tworzą się klastery krzemowe. W przypadku szkieł mikroporowatych klastery te mają rozmiary kilku nanometrów i są odpowiedzialne za emisję (pod wpływem wzbudzenia UV) światła o barwie niebieskozielonej. Szkła makroporowate nie wykazują tego efektu. Podobną zależność między mikro- i makroporowatymi szkłami obserwowano dla luminescencji. Na rysunku 50 pokazano widma fotoluminescencji szkła mikro- i makroporowatego poddanego specjalnej obróbce węglem.

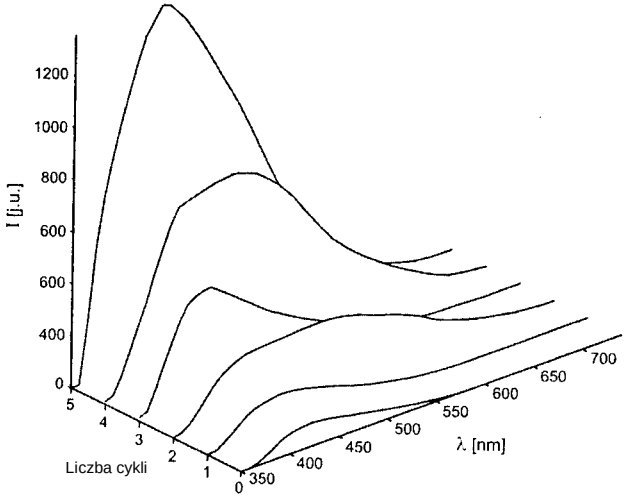


Rys. 49. Widma wzbudzenia luminescencji z zakresu widzialnego ($\lambda > 450$ nm) szkła II: 1 – szkło mikroporowate, 2 i 3 – odpowiednio szkła mikro- i makroporowate po procesie redukcji węglem [136]



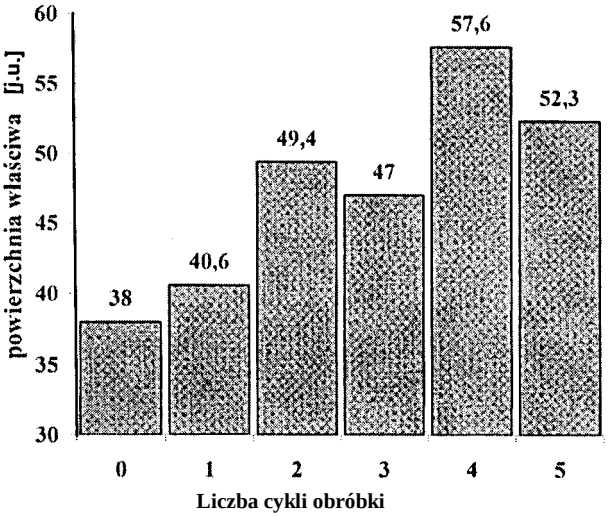
Rys. 50. Widma fotoluminescencji szkła II po procesie redukcji węglem: 1 – mikroporowatego, 2 – makroporowatego [136]

Różnice intensywności emitowanego światła przez mikro- i makroporowate próbki wynikają z różnej struktury badanych szkieł. Szkła mikroporowate zawierające wewnątrz porów koloidalną krzemionkę (żel krzemionkowy) wykazują znacznie większą intensywność fotoluminescencji niż szkła makroporowate. Wielkość porów, różna powierzchnia właściwa porów oraz obecność żelu krzemionkowego wpływają na intensywność fotoluminescencji szkieł porowatych.

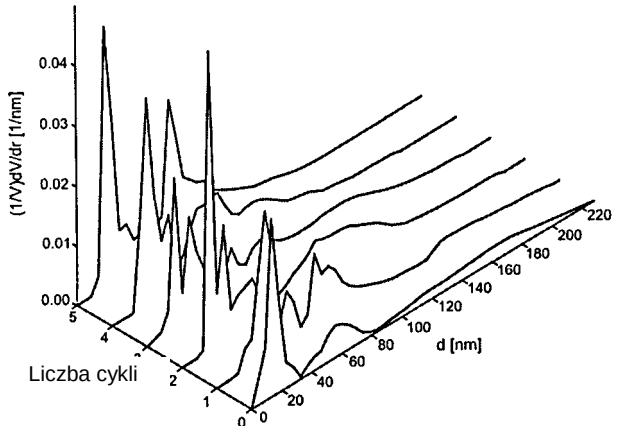


Rys. 51. Widma fotoluminescencji szkła porowatego A poddanego wielokrotnej obróbce węglem [138]

W wyniku specjalnej obróbki węglem szkła porowatego następują zmiany struktury powierzchni porów. Badania luminescencji, rozmiarów porów i ich powierzchni właściwej w szkłach poddanych 5 cyklom specjalnej obróbki węglem umożliwiły prześledzenie zmian zachodzących na powierzchni porów podczas kolejnych cykli. Na rysunku 51 przedstawiono widma fotoluminescencji próbki szkła porowatego A po każdym cyklu wygrzewania węgla. Można zaobserwować pojawienie się dwóch maksimów (420 nm i 500 nm), które występują albo jednocześnie, albo na przemian we wszystkich widmach. Luminescencja wzbudzana była światłem laserowym (337 nm). Ponieważ po żadnym cyklu wygrzewania nie zaobserwowano ubytku masy, rozważano stopień rozwinięcia powierzchni wewnętrznej porów. Na rysunku 52 pokazano zmiany powierzchni właściwej uzyskane z pomiarów adsorpcji–desorpcji pary wodnej. Przy niezmiennej wadze próbki obserwuje się niemonotoniczny wzrost stopnia rozwinięcia powierzchni porów. Zmiany rozkładu rozmiarów porów w szkłach poddanych wielokrotnej obróbce węglem są także niemonotoniczne (rys. 53). Wyniki pomiarów potwierdzają przypuszczenie o tworzeniu się kolejnych frakcji nanowymiarowych cząstek krzemu w procesie każdego następnego wygrzewania, z jednoczesnym utlenianiem się klasterów powstałych w poprzednim cyklu. W szkle A w pierwszym cyklu specjalnej obróbki węglem decydującą rolę w tworzeniu klasterów krzemu odgrywa żel krzemionkowy. Badania fotoluminescencji szkieł A i B poddanych 14-krotnej obróbce



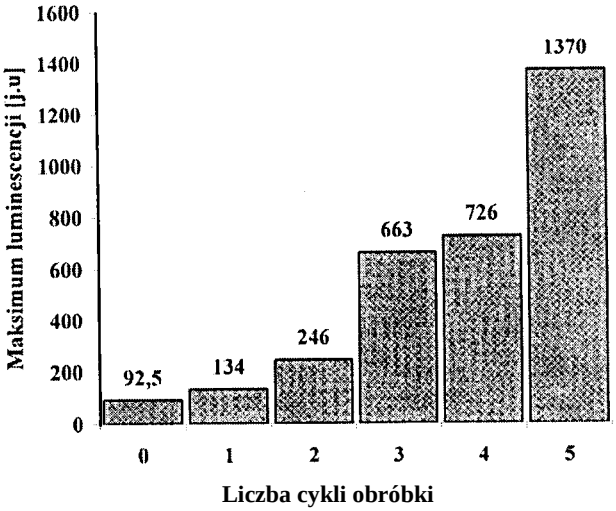
Rys. 52. Powierzchnia właściwa porów szkła A poddanego wielokrotnej obróbce węglem [138]



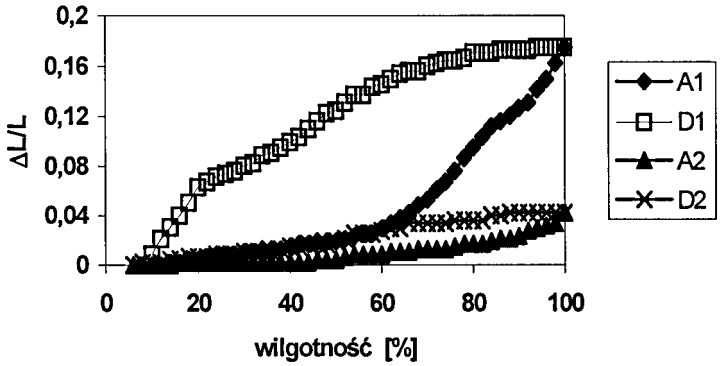
Rys. 53. Rozkład rozmiarów porów szkła A poddanego wielokrotnej obróbce węglem [138]

węglem wskazują na to, że w następnych cyklach obróbki oba szkła zachowują się podobnie. Oznacza to, że w kolejnych cyklach nowe klastery krzemu tworzą się kosztem udziału ścianek porów. Tworzenie nowych klasterów zachodzi znacznie szybciej niż utlenianie istniejących już klasterów, co potwierdza monotoniczny wzrost intensywności fotoluminescencji (rys. 54). Od stopnia utlenienia starych klasterów i rozmiarów tworzących się nowych zależy położenie maksimum widma fotoluminescencji. Pojawianie się dwóch maksimów w widmie luminescencji wskazuje na to, że luminescencja związana jest z obecnością klasterów zmieniających swoje rozmiary. Powstawanie nanowymiarowych klasterów prowadzi do rozwinięcia powierzchni

wewnętrznej porów, a zatem do zwiększania ich powierzchni właściwej (rys. 52). W wyniku opisanych procesów, prowadzących do zmian struktury powierzchni porów, zmieniają się rozmiary porów (rys. 53).



Rys. 54. Intensywność maksimum luminescencji szkła A w funkcji liczby cykli specjalnej obróbki węglem [138]



Rys. 55. Zmiany liniowych rozmiarów szkła porowatego C: 1 – przed redukcją, 2 – po procesie redukcji węglem w zależności od wilgotności (A – adsorpcja, D – desorpcja)

Jak pokazano (rozdział 4.3.2) badania zmian liniowych rozmiarów szkieł porowatych w zależności od wilgotności otaczającej atmosfery są bardzo czułe na zmiany stanu powierzchni porów. Pomiary interferometryczne wpływu wilgotności na zmiany liniowych rozmiarów szkieł porowatych, poddanych specjalnej obróbce węglem, potwierdziły decydującą rolę żelu krzemionkowego w procesie tworzenia klasterów krzemu. Na rysunku 55 pokazano zależności zmian liniowych rozmiarów szkła C w zależności od wilgotności ($\Delta L/L = f(H)$) przed i po specjalnej obróbce węglem. Charakter krzywych adsorpcji i desorpcji wyjściowego szkła C wskazuje na to, że w całym zakresie wilgotności siły pęcznienia żelu krzemionkowego przeważają nad

siłami kapilarnymi. Obecność dużych porów zmniejsza udział sił kapilarnego ściskania, natomiast obecność żelu krzemionkowego powoduje pęcznienie żelu, co prowadzi do tradycyjnego charakteru histerezy między krzywą adsorpcji i desorpcji (rozdział 4.3.2). Procedura wygrzewania szkła C z węglem powoduje zmniejszenie zmian deformacji próbki, co wskazuje na zmniejszenie sił związanych z pęcznieniem żelu. Zmniejszenie udziału żelu krzemionkowego w procesie adsorpcji i desorpcji jest związane z powstaniem nanowymiarowych klasterów krzemu. Podobne zachowanie obserwuje się dla szkła A.

Podsumowanie

1. Stwierdzono, że przewodnictwo elektryczne szkieł porowatych po impregnacji miedzią, potasem i cezem jest związane z obecnością jonów na powierzchni porów wprowadzonych do szkła. Przewodnictwo zależy zarówno od koncentracji wprowadzonych substancji, jak i od struktury szkła porowatego.

2. Wprowadzenie potasu do szkła porowatego zwiększa jego wytrzymałość mechaniczną.

3. Pokazano, że węgiel i srebro występują na powierzchni porów w postaci małych cząstek.

4. Stwierdzono, że właściwości szkieł porowatych uzyskanych w procesie wyładowania iskrowego i specjalnej obróbki węglem są podobne, co związano z tworzeniem klasterów krzemu na powierzchni porów.

5. Wykazano podobieństwa widm luminescencyjnych szkła porowatego i porowatego krzemu poddanych różnym procesom obróbki chemicznej.

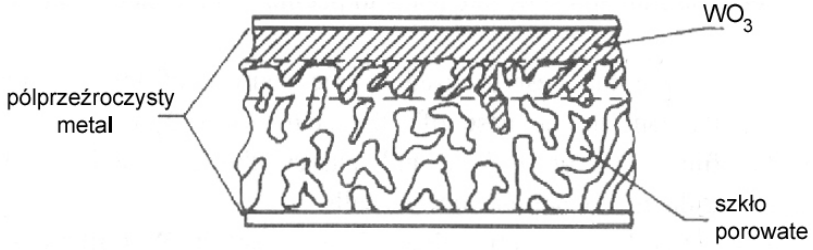
6. W szkłach porowatych poddanych specjalnej obróbce węglem stwierdzono występowanie dwóch składowych fotoluminescencji: krótko- i długoczasową. Krótkoczasową składową emisji związano z termalizacją wewnątrz pojedynczego klastera krzemu z następującą po niej rekombinacją. Tunelowe przejścia (przed rekombinacją) nierównowagowych ładunków między klasterami krzemu odpowiedzialne są za obserwowaną długoczasową składową fotoluminescencji.

6. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ SZKIEŁ POROWATYCH

6.1. CZUJNIK ELEKTROCHROMOWY

Szkła porowate mogą być stosowane jako materiał do komórek elektrochromowych. Komórki elektrochromowe z warstwami tlenków wolframu stanowią obiecujący element do zastosowania w przemyśle. Podstawą ich działania są odwracalne zmiany WO_3 w wyniku równoczesnego wstrzykiwania elektronów i jonów [157, 158]. Początkowo przeźroczysta warstwa WO_3 staje się ciemnoniebieska i może stać się znów przeźroczysta po zmianie polaryzacji przyłożonego napięcia. W stosowanych obecnie komórkach elektrochromowych napotyka się wiele problemów: istnienie dużych naprężeń mechanicznych pojawiających się w czasie procesów wybielania prowadzi do złuszczania warstwy elektrochromowej oraz kłopoty z ciekłym elektrolitem, który jest stosowany jako źródło jonów.

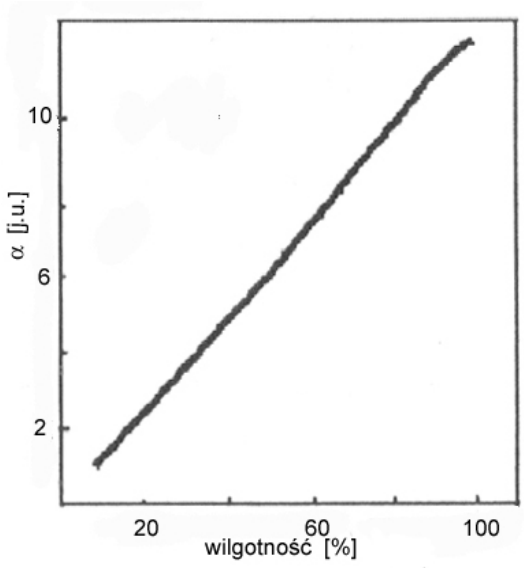
Zastosowanie szkła porowatego jako podłoża dla napylonej warstwy WO_3 w znacznym stopniu redukuje te problemy (rys. 56). Na warstwę WO_3 naniesiono przeźroczystą elektrodę. Drugą przeźroczystą elektrodę naniesiono na przeciwległą stronę płytki szkła porowatego. Szkło porowate napełnia się elektrolitem (słaby roztwór H_2SO_4). Molekuły WO_3 dyfundują do wewnątrz podłoża na głębokość 5–10 μm, dzięki czemu zabezpieczona jest doskonała adhezja warstwy WO_3 do podłoża. Podstawową zaletą takich komórek jest to, że podłoże (szkło porowate) spełnia rolę rezerwuaru elektrolitu. Naprężenia mechaniczne powstające po kolejnych cyklach wyłączeń są kompensowane przez deformację porowatej matrycy. Po przyłożeniu napięcia (± 2V) zaobserwowano zmianę gęstości optycznej warstwy WO_3.



Rys. 56. Czujnik elektrochromowy [159]

6.2. CZUJNIK WILGOTNOŚCI

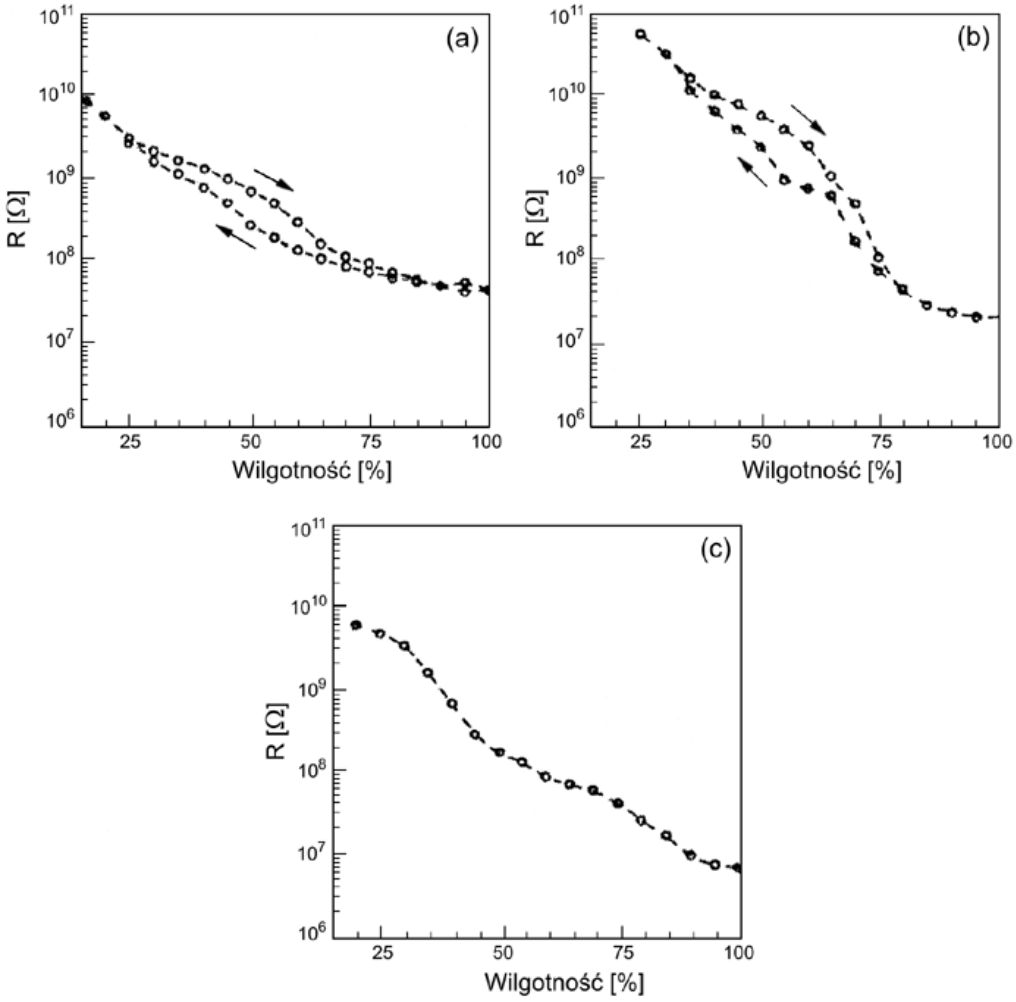
Zmiany rozmiarów liniowych szkieł porowatych w wyniku adsorpcji wody zostały wykorzystane do konstrukcji czujnika wilgotności. Przedstawiony czujnik jest wykonany z dwufazowego szkła sodowo-borokrzemianowego, na którego powierzchni uformowano warstwę szkła porowatego. Warstwa szkła porowatego zawiera pory o rozmiarach 10–50 nm, których powierzchnia pokryta jest żelem krzemionkowym. Ilość adsorbowanej pary zależy od absolutnej wilgotności środowiska, w którym znajduje się szkło porowate. W wyniku tego sprężysta warstwa szkła porowatego wygina się (rozdział 4.3.2). Eksperymenty pokazały, że wielkość ugięcia jest proporcjonalna do wilgotności. Na rysunku 57 przedstawiono wykres zależności kąta ugięcia α od wilgotności. Maksymalne odchylenie płytki przy wilgotności 98% wynosiło 2,25 μm. Proces absorpcji jest odwracalny. Zaletą przedstawionego elementu jest to, że całość wykonana jest z jednego materiału, nie ma zatem problemu adhezji między porowatą warstwą a podłożem, sprężyste właściwości warstwy porowatej (naprężenia w tej warstwie) słabo zależą od temperatury.



Rys. 57. Zależność kąta ugięcia warstwy szkła porowatego I od wilgotności [131]

Istniejące obecnie czujniki wilgotności umożliwiają pomiar względnej wilgotności w zakresie 20–100%. Jednakże ich zastosowanie jest ograniczone poniżej temperatury 273 K. Higrometry włosowe wykazują już małą dokładność w przedziale od 263 K do 268 K. Ze względu na możliwości ciągłego monitorowania i komputerową obróbkę odpowiednich sygnałów na szczególną uwagę zasługują elektryczne sensory wilgot-

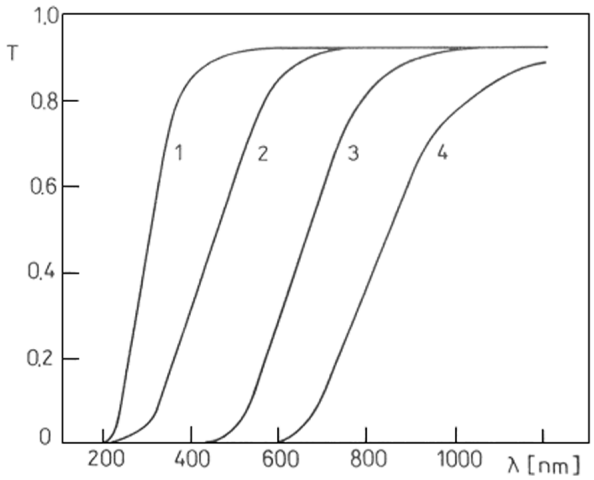
ności. Badania wykazały, że krzemionkowe szkło porowate może być zastosowane jako elektryczny sensor wilgotności w obszarze temperatury od 303 K do 253 K. Takie sensory wykazywały zmiany oporu elektrycznego R więcej niż o trzy rzędy wielkości w przypadku zmian wilgotności od 20 do 100% (rys. 58). Dokładność pomiarów była nie gorsza niż 10%. W obszarze wilgotności, dla których występowały pętle histerezy, wykonano odpowiednie korekcje.



Rys. 58. Zależność oporu szkła porowatego II od wilgotności w różnej temperaturze: a) 298 K, b) 263 K, c) 253 K [160]

6.3. ZASTOSOWANIE SZKIEŁ POROWATYCH W OPTYCE

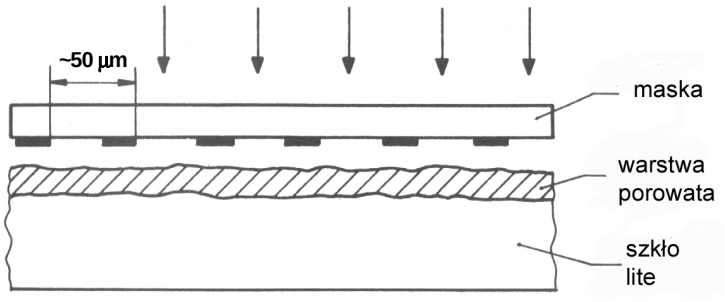
Szkło porowate z amorficznym węglem i srebrem na powierzchni porów może znaleźć zastosowanie w wielu urządzeniach optycznych. Szkła porowate wypełnione węglem o różnej koncentracji wykazują przesunięcie pasma absorpcji w szerokim zakresie długości fali (rys. 59). Mogą one zatem być stosowane jako filtry krawędziowe dla światła z zakresu widzialnego i podczerwieni. Dla uzyskania filtru krawędziowego jest konieczne wprowadzenie do szkła impregnowanego węglem materiału immersyjnego, np. stałych polimerów. Polimery mają zbliżony współczynnik załamania do współczynnika załamania szkła porowatego. Ciekłe lub w postaci żelu polimery (np. organiczne monomery) są wprowadzane do porów szkła i poddawane procesowi polimeryzacji [161]. Widma współczynnika transmisji szkła porowatego I dla różnych koncentracji wprowadzonego węgla (rys. 59) uzyskano po wypełnieniu porów polimetakrylatem. Polimetakrylat jest stosowany jako materiał immersyjny do produkcji elementów holograficznych [48, 49].



Rys. 59. Widma współczynnika transmisji szkła porowatego I dla różnych koncentracji wprowadzonego węgla: 1 – 0%, 2 – 4%, 3 – 8%, 4 – 16% [101]

Istnieje również możliwość zastosowania szkła porowatego po impregnacji węglem jako medium do zapisywania informacji optycznej. Jak pokazano w rozdziale 5.2.3 obróbka termiczna szkła porowatego zawierającego węgiel w temperaturze 673–773 K prowadzi do utlenienia amorficznego węgla. Wygrzana próbka osiąga swoją pierwotną przepuszczalność optyczną. Taki sam efekt można obserwować wówczas, kiedy wygrzewanie jest prowadzone lokalnie (np. z użyciem światła laserowego). Jeżeli cienką warstwę szkła porowatego (50 μm) utworzoną na litym podłożu z wyjściowego szkła sodowo-borokrzemianowego będziemy naświetlali przez maskę (szkło kwarcowe z paskami niklu) laserem Nd (λ = 1,06 μm), pozostały

w warstwie porowatej węgiel będzie działał jak linie siatki dyfrakcyjnej (rys. 60). Dla uzyskania siatki dyfrakcyjnej konieczne jest uzyskanie szkła porowatego o odpowiednim rozkładzie porów.



Rys. 60. Wytwarzanie siatki dyfrakcyjnej na szkle porowatym [135]

6.4. ZASTOSOWANIE SZKIEŁ POROWATYCH W OKULISTYCE

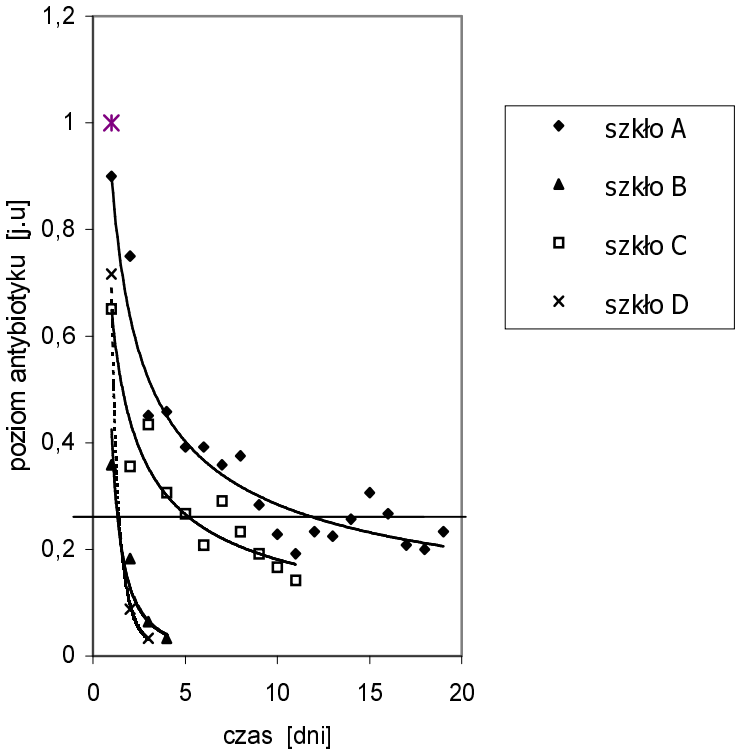
W medycynie bardzo ważnym problemem jest wybór materiału odpowiedniego dla protez różnego rodzaju organów. Takie materiały powinny być biologicznie inercyjne i maksymalnie kompensować utracony organ. Zwłaszcza w okulistyce napotyka się wiele trudności związanych ze zjawiskiem zastoju i tarcia. W ostatnich latach zamiast tradycyjnych protez zaczęto stosować biologiczne protezy wykonane z różnych materiałów [162–166]. Taka proteza składa się zazwyczaj z wewnętrznej części, do której wrastają nerwy i inne tkanki oraz części szklanej, która oprócz czysto kosmetycznej funkcji powinna zabezpieczać odżywianie otaczających tkanek i podtrzymywać wokół siebie odpowiednią ilość biologicznie aktywnych substancji. Te funkcje mogą być realizowane, jeśli materiał, z którego wytworzono część protezy, nasączony niezbędnymi substancjami, odpowiednio długo będzie utrzymywał te substancje oraz stopniowo wydzielał je do płynu łzowego. Zaproponowano zastosowanie szkła porowatego w konstrukcji szklanej części protezy oka. Cienka warstwa szkła porowatego, stykająca się z protezą gałki ocznej, wytworzona byłaby na litym podłożu ze szkła wyjściowego.

W celu znalezienia optymalnego szkła porowatego wykonano pomiary efuzji antybiotyku, pomiary właściwości mechanicznych próbek poddanych działaniu antybiotyku i płynu łzowego oraz badania biozgodności.

Ze względu na możliwości różnych metod badania szkła porowatego, pomiary przeprowadzono na próbkach monolitów (badania zmian rozmiarów liniowych szkieł pod wpływem wilgotności otaczającego środowiska i struktury szkieł) oraz na próbkach dwuwarstwowych (badania efuzji antybiotyku do płynu łzowego, ugięcia w zależności od wilgotności). Grubość płytki litej, na której wytworzono warstwę po-

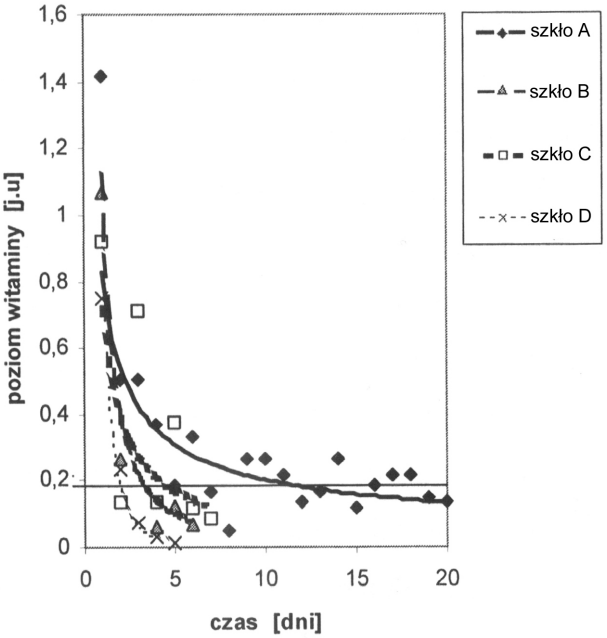
rowatą, przyjęto za optymalną na podstawie badań ugięcia struktur dwuwarstwowych. Metody badawcze omówiono we wcześniejszych rozdziałach. Przedmiotem badań były szkła porowate A, B, C i D.

Wiadomo, że proteza gałki ocznej jest otaczana płynem łzowym. Opracowano zatem metodę dającą możliwość określenia szybkości efuzji antybiotyku ze szkła porowatego do otaczającego go środowiska wodnego [167, 168]. Do modelowania realnego zewnętrznego otoczenia szklanej części protezy (płynu łzowego) zastosowano roztwór fizjologiczny. Za biologicznie aktywną substancję stosowano antybiotyk – *gentamicin*, a za substancję odżywczą – witaminę B_6. Wszystkie te trzy ciecze wykazują właściwości luminescencyjne, dlatego też metodę luminescencji zastosowano do pomiarów szybkości efuzji antybiotyku i witaminy. Badano struktury dwuwarstwowe, a więc takie, które najbliższe są konstrukcji protezy gałki ocznej. Szkło porowate wcześniej nasycone antybiotykiem (witaminą) wkładano do roztworu fizjologicznego. Codziennie mierzono intensywność fotoluminescencji zarówno szkła porowatego w roztworze, jak i roztworu. Pomiary prowadzono tak długo, dopóki intensywność fotolumiescencji szkła porowatego była równa luminescencji wyjściowego szkła porowatego. Pomiary efuzji antybiotyku i witaminy B_6 wykonano dla wszystkich czterech typów warstw porowatych.



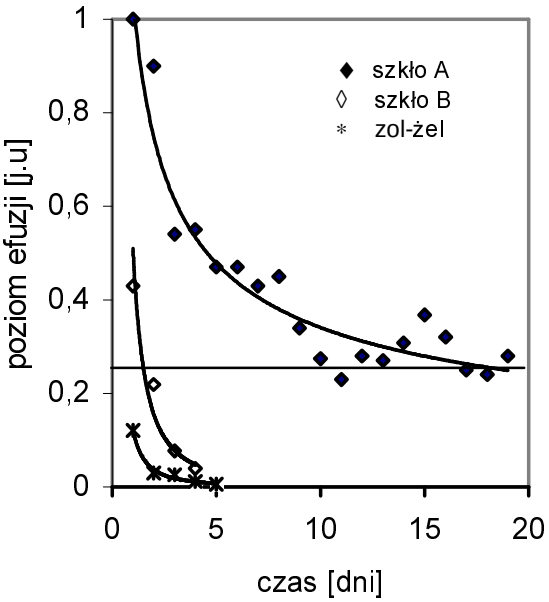
Rys. 61. Zmiany poziomu antybiotyku w wyniku efuzji w zależności od czasu (na rys. 61, 62 oraz 64 za poziom odniesienia przyjęto zawartość antybiotyku w szkle C po specjalnej obróbce węglem (rys. 64) w pierwszym dniu eksperymentu) [167]

Na rysunkach 61, 62 przedstawiono zależność luminescencji od czasu dla badanych szkieł po napełnieniu ich antybiotykiem (rys. 61) i witaminą B_6 (rys. 62). Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że najbardziej perspektywicznym dla protezy gałki ocznej są szkła A i C. Szkła B i D wykazują znacznie mniejszą zdolność nasączania antybiotykiem i następnie jego efuzji. Uzyskane rezultaty wskazują istotną rolę stanu powierzchni porów w procesie wydzielania antybiotyku i witaminy. Antyseptyk powoduje powolne trawienie żelu krzemionkowego. Jednocześnie tworzy się nowy żel krzemionkowy w wyniku trawienia szkieletu szkła (co uwidacznia się fluktuacjami luminescencji). Analiza rozkładu wielkości porów próbek szkła A po wielokrotnym nasączaniu go antybiotykiem wskazuje na przesunięcie maksimum rozkładu małych porów z 12 nm do 20 nm i pojawienie się nieznacznej frakcji większych porów w zakresie 30–50 nm [168].



Rys. 62. Zmiany poziomu witaminy B_6 w wyniku efuzji w zależności od czasu (szkła A, B, C i D) [167]

Unikalną rolę żelu krzemionkowego w długotrwałym utrzymywaniu *gentamicin* i długiej jej efuzji do roztworu fizjologicznego potwierdziły również badania efuzji antybiotyku warstw porowatych uzyskanych metodą zol–żel. Porównanie krzywych efuzji próbki szkła A, B oraz próbki otrzymanej techniką zol–żel (rys. 63) pozwoliły na stwierdzenie, że nie rozmiar porów określa szybkość efuzji, ale obecność żelu krzemionkowego. Znacznie krótszy czas efuzji obserwuje się dla próbek B, w których wytrawiono częściowo żel krzemionkowy, jak i dla próbek zol-żelowych, w których porach nie występuje żel krzemionkowy.

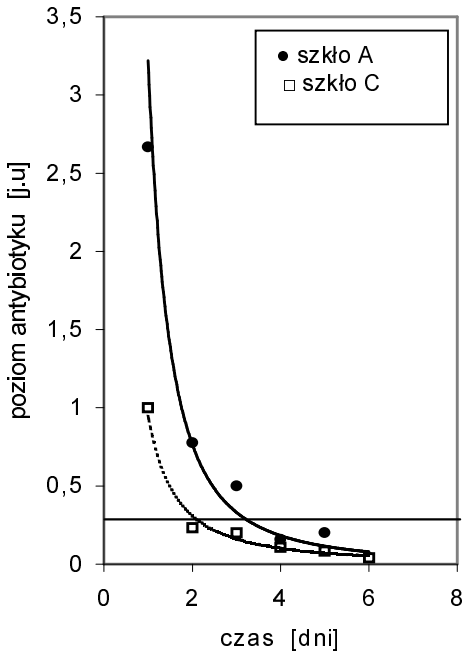


Rys. 63. Zmiany poziomu antybiotyku w wyniku efuzji w zależności od czasu (szkła A, B oraz krzemionkowe szkło zol–żelowe)

Szklana część protezy gałki ocznej narażona jest na stały kontakt z płynem łzowym, co może powodować tworzenie dużych naprężeń. Konieczne zatem były badania mające na celu określenie wpływu działania antybiotyku i płynu łzowego na właściwości mechaniczne badanych próbek szkieł porowatych. Szkła poddano procedurze zbliżonej do tej, która będzie stosowana podczas eksploatacji protezy gałki ocznej. Próbki szkła porowatego nasączano antybiotykiem i umieszczano na 10 dni w roztworze soli fizjologicznej (płyn łzowy). Następnie próbkę wyciągano, nasączano ponownie antybiotykiem i wkładano do roztworu fizjologicznego. Roztwór fizjologiczny zmieniano codziennie. Proces ten prowadzono 3–4-krotnie. Dla tak przygotowanych próbek wykonano pomiary zmian liniowych rozmiarów w zależności od wilgotności. Badania prowadzono dla próbek A i C. W rezultacie długotrwałego przemywania szkła porowatego antyseptykiem i płynem łzowym zaobserwowano dwukrotne zmniejszenie maksymalnej wartości zmian $\Delta L/L = f(H)$ dla obu szkieł, w porównaniu ze szkłami porowatymi nie poddanymi takiej obróbce. Wskazuje to na zwiększenie roli ściskających sił kapilarnych. Siły powodujące pęcznienie żelu są neutralizowane działaniem antybiotyku.

W celu zmniejszenie naprężeń mechanicznych pojawiających się w próbkach szkła porowatego po periodycznym wprowadzeniu antyseptyka i jego efuzji wykonano badania wpływu różnych obróbek szkła porowatego na zależność zmian liniowych wymiarów od wilgotności. Wprowadzenie potasu oraz specjalna obróbka węglem powodują (jak pokazano w rozdziałach 5.2.2 oraz 5.2.3) zmniejszenie deformacji badanych szkieł spowodowanych zmianą wilgotności. Taki wniosek sugeruje korzystny wpływ

takiej obróbki dla szkieł przeznaczonych na protezy gałki ocznej. Zmniejszenie ilości żelu krzemionkowego w wyniku wygrzewania szkieł z węglem czy też po wprowadzeniu potasu wpływa jednak niekorzystnie na właściwości sorpcyjne szkła i zmniejsza szybkość efuzji antybiotyku (rys. 64).



Rys. 64. Zmiany poziomu antybiotyku w wyniku efuzji w zależności od czasu (szkło A i C po specjalnej obróbce węglem) [167]

Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że najlepszym materiałem w konstrukcji protezy gałki ocznej jest szkło porowate A. W celu określenia optymalnej grubości płytek szkła litego i grubości warstwy porowatej wykonano próbki szkła A o wymiarach 0,5–2 mm i różnej grubości warstwy (czas trawienia w kwasie 0,08–0,5 h). Badania ugięcia struktur dwuwarstwowych wykazały, że najlepsze właściwości mechaniczne wykazuje warstwa porowata grubości 260 μm na podłożu 1 mm szkła litego.

Aby określić wpływ szkła porowatego na organizm żywy, wykonano badania biologiczne na myszach. Do oceny reakcji organizmu zastosowano między innymi analizę krwi myszy po 7, 14, 21 i 31 dniach po implantacji szkła porowatego A, B, C i D. Badano reakcję organizmu na czyste szkło porowate oraz na materiał nasączony antybiotykiem. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że

a) aktywność życiowa myszy przejawiła się już po 1–2 godzinach,

b) stan operowanej rany był zadowalający już po 1 dobie,

c) nie zaobserwowano reakcji zapalnej w trakcie trwania całego eksperymentu.

Dane te wskazują na dostatecznie dużą biologiczną inercję szkła i tolerancję żywych tkanek. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań stwierdzono, że szkło typu C w porównaniu ze szkłem A krócej utrzymuje antybiotyk i szybciej następuje jego uwolnienie, co objawia się zmniejszeniem liczby leukocytów u badanych zwierząt. Po miesiącu usunięto implanty z badanych myszy. Nie stwierdzono reakcji zapalnych, zmian morfologicznych tkanek, a także ich wrastania do szkła. Badania biologiczne potwierdziły słuszność wyboru szkła porowatego A jako materiału do wykonania protezy gałki ocznej.

Na podstawie danych uzyskanych od lekarzy zaprojektowano i wykonano prototyp elementu protezy gałki ocznej składającej się z dwuwarstwowej soczewki (warstwa szkła porowatego A od strony wklęsłej na litym podłożu od strony wypukłej).

7. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono technologię krzemionkowych szkieł porowatych, rezultaty badań ich właściwości oraz pokazano możliwości ich zastosowań. Metodą tradycyjną (poprzez ługowanie fazy sodowo-boranowej z dwóch dwufazowowych szkieł sodowo-borokrzemianowych) otrzymano sześć szkieł porowatych o różnej teksturze. Parametry tekstury (wielkość porów, powierzchnię właściwą, objętość porów) wyznaczono nowoczesnymi metodami badawczymi: adsorpcji–desorpcji, porozymetrii i mikroskopii elektronowej. Zastosowanie wszystkich, wzajemnie uzupełniających się metod umożliwiło określenie nie tylko wielkości porów w szerokim zakresie (od 4 nm do 320 nm) ich rozkładu, ale również udziału poszczególnych frakcji (mikro-, mezo- i makroporów) w badanych szkłach.

Na podstawie analizy wyników badań widm FTIR, uzyskanych w zakresie liczb falowych 600–4000 cm^{-1}, stwierdzono, że obserwowane w zakresie 2900–4000 cm^{-1} pasma są związane z obecnością grup OH na powierzchni porów, pasma zaś poniżej 2000 cm^{-1} przypisano drganiom grup krzemowo-tlenowych i borowo-krzemowych występującym w krzemionkowym szkielecie szkła porowatego.

Obecność grup hydroksylowych silnie wpływa na właściwości szkieł porowatych. Pasma luminescencji pojawiające się dla długości fali 740 nm związano z obecnością molekuł wody zaadsorbowanych na powierzchni porów. Stwierdzono, że obróbka chemiczna w hexamethyldisilazanie (HMDS) prowadzi do dehydratacji powierzchni porów. Drugą metodą usuwania wody z powierzchni porów jest wprowadzenie do szkła porowatego toluenu. Wyniki badań impedancji i pojemności wskazują, że toluen najpierw wypiera wodę z małych porów, tworząc perkolacyjne kanały wodne w dużych porach.

Szczególnie dużo uwagi poświęcono badaniom relaksacji dielektrycznej. Prezentowane wyniki badań relaksacji dielektrycznej wykazały, że spektra dielektryczne odpowiadają różnym stanom wody zaadsorbowanej na powierzchni porów. W cienkiej warstwie wody obserwuje się zarówno reorientację pojedynczych molekuł wody, jak i ruch defektów w strukturze podobnej do lodu. Woda adsorbowana w szkle porowatym nie występuje ani w postaci czystego lodu, ani wody. Wykazuje ona kilka właściwości podobnych do właściwości lodu, ale również do wody, więcej jednak podobieństw do właściwości lodu. W badanych szkłach nie ma jednak wystarczającej liczby molekuł wody do utworzenia heksagonalnej struktury lodu. Dlatego też przyję-

to do scharakteryzowania stanu wody pojęcie wody występującej w „strukturze podobnej do lodu". Stwierdzono, że procesy relaksacji dielektrycznej są uwarunkowane teksturą szkła oraz wzajemną reakcję molekuł wody i wewnętrznej powierzchni porów. Silny wpływ wewnętrznej powierzchni porów powoduje powstanie dużej liczby defektów, co w konsekwencji prowadzi do częściowego zniszczenia uporządkowania struktury wody. Proces relaksacji dielektrycznej, związany z transportem wzbudzenia elektrycznego wzdłuż rozwiniętej struktury połączonych porów, analizowano korzystając z koncepcji fraktali. Pokazano, że wymiary fraktalne dróg transportu wzbudzenia reprezentują rzeczywistą powierzchnię fraktalną i mogą być zastosowane do określenia porowatości. Uzyskane wartości porowatości badanych szkieł są w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi metodą konwencjonalną (przez pomiar ubytku masy).

Dużym osiągnięciem pracy było wprowadzenie metody pomiarów interferencyjnych do badania zmian wymiarów liniowych szkieł porowatych w wyniku adsorpcji wody. Pokazano, że drogą pomiarów interferencyjnych można wykrywać obecność żelu krzemionkowego w porach. Metoda ta pozwala także wyjaśnić wpływ kapilarnych sił ściskania i rozciągających sił pęcznienia żelu na mechaniczne deformacje szkła porowatego. Stwierdzono, że przedstawioną metodą można łatwo kontrolować wpływ dodatkowej obróbki mającej na celu usunięcie żelu krzemionkowego z porów oraz modyfikację powierzchni porów (obróbka w KOH oraz HMDS, węglem, KNO_3).

W przedstawionej pracy po raz pierwszy zastosowano badania ultradźwiękowe umożliwiające określenie parametrów sprężystości szkieł porowatych. Pokazano, że dynamiczny moduł sprężystości zależy nie tylko od struktury badanych szkieł, ale również od stanu powierzchni porów. Przedstawiono prosty model teoretyczny umożliwiający na podstawie wyników badań zmiany wymiarów liniowych próbek szkła porowatego na wskroś oraz ugięcia struktur dwuwarstwowych (cienka warstwa szkła porowatego na litym podłożu wykonanym z wyjściowego szkła sodowo-borokrzemianowego) oszacowanie wewnętrznych naprężeń w szkle porowatym.

Za ważny efekt pracy uważam uzyskanie informacji o właściwościach szkieł porowatych po impregnacji różnymi substancjami. Badania przewodnictwa szkieł po wprowadzeniu do nich miedzi, cezu i potasu wskazują obecność jonów tych metali na powierzchni porów. Na podstawie przeprowadzonej dyskusji wyników pomiarów gęstości optycznej szkieł porowatych po impregnacji srebrem i węglem stwierdzono, że zarówno węgiel, jak i srebro występują na powierzchni porów w postaci małych cząstek, a nie ciągłej warstwy. Badania rentgenowskie wykazały obecność węgla w postaci amorficznej.

Dużo uwagi poświęcono także badaniom właściwości szkieł po specjalnej obróbce węglem. Podobieństwo widm luminescencji uzyskanych dla szkła porowatego po obróbce węglem, szkła porowatego poddanego procesowi wyładowania iskrowego oraz utlenionego porowatego krzemu umożliwiło określenie pochodzenia pasma luminescencji występującego w tych materiałach w zakresie długości fali 500–540 nm. Stwierdzono, że w wyniku wygrzewania próbek szkła porowatego impregnowanego węglem w temperaturze 763–1023 K na powierzchni porów pojawiają się klastery

krzemu. Pokazano, że intensywność fotoluminescencji szkła porowatego po obróbce węglem zależy nie tylko od tekstury wyjściowego szkła porowatego, ale także od czasu i temperatury wysokotemperaturowego wygrzewania. Niezwykle istotną rolę w wyjaśnieniu natury fotoluminescencji odegrały pomiary widma rozdzielonego w czasie próbek szkła porowatego po obróbce węglem. Umożliwiły one wydzielenie dwóch składowych fotoluminescencji: krótko- i długoczasowej. Na podstawie dyskusji wyników eksperymentalnych i danych literaturowych stwierdzono, że termalizacja i rekombinacja wewnątrz pojedynczego klastera odpowiada za pojawienie się fotoluminescencji krótkoczasowej. Długoczasową fotoluminescencję związano natomiast z tunelowymi przejściami nierównowagowych ładunków między klasterami krzemu. Poddanie szkła porowatego wielokrotnej obróbce węglem zmienia strukturę powierzchni porów. Zaobserwowano zmiany rozkładu wielkości porów oraz stopnia rozwinięcia wewnętrznej powierzchni porów. Stwierdzono, że w procesie tworzenia klasterów krzemu ogromną rolę odgrywa żel krzemionkowy.

Dużym osiągnięciem przedstawionej pracy jest opracowanie konkretnego zastosowania uzyskanych szkieł porowatych. Pokazano, że po impregnacji wolframem można uzyskać czujnik elektrochromowy. Wprowadzenie węgla umożliwia otrzymanie filtrów krawędziowych lub elementów do zapisu informacji optycznej. Niezwykła czułość szkła porowatego na zmiany wilgotności została wykorzystana do zaprojektowania czujnika wilgotności. Bardzo interesujące wyniki uzyskano w badaniach szkieł porowatych jako potencjalnych elementów szklanej części protezy gałki ocznej. W pracy po raz pierwszy zastosowano metodę pomiaru luminescencji do badania efuzji antybiotyku i witaminy ze szkła porowatego do roztworu fizjologicznego (przypominającego płyn łzowy).

Należy podkreślić, że dyskusja uzyskanych danych eksperymentalnych była w wielu przypadkach możliwa i oparta na wynikach badań uzyskanych dla innych krzemionkowych materiałów porowatych (szkieł zol-żelowych, porowatego krzemu).

BIBLIOGRAFIA

[1] HOOG H.P., NORBERG M.E., US Patent 2 106744, 1938.
[2] MAZURIN O.V., PORAI-KOSHITS E.A., *Phase separation in glass*, North-Holland, 1984.
[3] MAZURIN O.V., ROSKOVA G.P., AVIERIANOV V.I., ANTROPOVA T.V., *Dwukhfaznyje stekla, struktura, svojstva, primienienie*, Nauka, Leningrad, 1991.
[4] HALLER W., BLACKBUTN D.D., WAGSTAFF F.E., CHARLES R.J., J. Amer. Ceram. Soc., 53, 1, 1970, 34.
[5] POLJAKOVA I.G., MOROZOWA E.V., Fiz. Khim. Stekla, 14, 1988, 140.
[6] YARIV E., REISFELD R., Optical Materials, 13, 1999, 49.
[7] MANSUN H.S., OREFILE R.L., LOBATO L.P., VASCONCELOS W.L., MANSUR E.S., MACHADO L.J.C., Journal of the International Adsorption Society, 7, 2001, 105.
[8] ALLEN S.G., STEPHENSON P.C.L., STRANGE J.H., J. Chem. Phys., 106, 1997, 7802.
[9] PANAFIEU A., NEMAUD Y., BAYLAC C., TURPIN M., FAURE M., GAUTHIER F., Phys. Chem. Glasses, 21, 1, 1980, 22.
[10] MACEDO P.B., LITOVITZ T.A., Patent 3938974, USA, 1976.
[11] ELMER T.H., NORBERG M.E., CARNER G.B., KOIDA E.J., J. Amer. Ceram. Soc., 21, 1070, 171.
[12] TANAKA H., YAZAWA T., EGUCHI K., NAGASAWA H., MATSUDA N., EINISHI T., J. Non. Cryst. Sol., 65, 1984, 301.
[13] ROSKOVA G.P., MOROZOVA E.V., BAKHANOV V.A., Fiz. Khim. Stekla, 17, 1991, 623.
[14] PROCYK B., STOCH L., DĄBROWSKA A., HANIK I., Ceramics 43, Polish Ceramic Bulletin 5, 1993, 225.
[15] ANTROPOVA T.V., KRYLOVA N.L., Fiz. Khim. Stekla, 18, 1992, 113.
[16] ANTROPOVA T.V., MAZURIN O.V., Fiz. Khim. Stekla, 16, 1990, 424.
[17] ANTROPOVA T.V., SHAKHMATKIN B.A., POLIAKOVA I.G., Fiz. Khim. Stekla, 14, 1988, 453.
[18] BURKAT T.M., DOBYCHIN D.P., Fiz. Khim. Stekla, 17, 1991, 160.
[19] ANTROPOVA T.V., GILIEVA K.G., MAZURIN O.V., Fiz. Khim. Stekla, 12, 1986, 742.
[20] ROSKOVA G.P., ANTROPOVA T.V., CEKHOMSKAYA T.S., ANFIMOVA I.N., Fiz. Khim. Stekla, 10, 1984, 354.
[21] ANTROPOVA T.V., Optica Applicata, XXIV, 1994, 131.
[22] VENZEL V.I., SVATOVSKAYA L.G., Fiz. Khim. Stekla, 14, 1988, 920.
[23] ENKE D., JANOWSKI F., GILLE W., SCHWIEGER W., Colloids and Surfaces A, 187–188, 2001, 131.
[24] ROSKOVA G.P., CEKHOMSKAYA T.S., Fiz. Khim. Stekla, 7, 1981, 543.
[25] ROSHCHINA Yu.V., Fiz. Khim. Stiekla, 19, 2, 1993, 366.
[26] CELEKHOV N.C., AVIERIANOV B.I., KAMYKOV A.E., CEKHOMSKAYA T.S., Fiz. Khim. Stekla, 19, 1993, 542.
[27] SMIRNOVA I.S., Fiz. Khim. Stekla, 16, 1990, 828.
[28] BURKAT T.M., DOBYCHIN L.D., Fiz. Khim. Stekla, 18, 1992, 129.
[29] BAKI-BORODOV E.L., ZHDANOV S.P., Fiz. Khim. Stekla, 6, 1980, 359.

[30] PROCYK B., STOCH L., KUBACKI M., REWILAK M., SOŁTYSIAK J., Proc. XVII Congress on Glass, Bejing, 5, 1995, 510.
[31] TAKUSAGAWA N., YAMAMOTO K., KITAJIMA K., J. Non.Cryst. Sol., 95,96, 1987, 1055.
[32] MC MILAN P.W., MATTHEWS M.E., J. Mater. Sci., 11, 1976, 1187.
[33] ELMER T.H., Ceramic Bulletin, 57, 1978, 1051.
[34] MACKENZIE J.D., J. Non. Cryst. Sol., 26, 1977, 458.
[35] MESING R.A., J. Non. Cryst. Sol., 26, 1977, 482.
[36] KOLMERT A., JOHSON D.B., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76, 2001, 836.
[37] MIZUTANI T., MIZUTANI A., J. Non. Cryst. Sol., 30, 1978, 23.
[38] PIKUS S., DAWIDOWICZ A.L., Applied Surface Science, 24, 1985, 274.
[39] DAWIDOWICZ A.L., MENDYK E., WRÓBEL M., Materials Chemistry and Physics, 21, 1989, 463.
[40] PRZYK K., KONIECZKA P., SZCZYGIELSKA-TAO J., TESHNER R., BIERNAT J.F., NAMIESTNIK J., Journal of Chromatography A, 928, 2001, 99.
[41] LAWLESS W.N., Rev. Scient. Instrum., 43, 1972, 1743.
[42] MESHKOVSKI I.K., *Compositional optical materials*, SPB, St. Petersburg, 1998.
[43] WATSON J.H.P., Appl. Phys. Lett., 16,1970, 428.
[44] JANOWSKI F., HEYER W., *Poröse Glasser*, VEB Deutscher Verlag für Gründstoffindustrie, Leipzig, 1981.
[45] NOVIKOV A.F., MESHKOVSKI I.K., Journal of Optical Technology, 8, 1995, 37.
[46] EREMENKO A.S., ZEMSKI V.I., KOLESNIKOV Yu.L., MALNICIN B.G., MESHKOVSKI I.K., SAVKIN N.P., STIEPANOV V.E., SHILBJAJEV V.C., Optika i Spiektroskopia, 61, 1986, 1114.
[47] ALTSHULER G.B., BAKHANOV V.A., DULNEVA E.G., MESHKOVSKI I.K., Optika i Spektroskopia, 55, 2, 1983, 399.
[48] SUKHANOV V.I., *Holography: Theory and Application*, Leningrad, 1988, 202.
[49] SUKHANOV V.I., J.Optical Technology, 61,1, 1994, 49.
[50] KUKHINSKI S.A., SUKHANOV V.I., KHAZOVA M.V., Laser Physics, 3, 6, 1993, 1114.
[51] MESHKOVSKI I.K., STEPANOV B.F., Glass Physics and Chemistry 16, 2, 1990, 266.
[52] YAROSHCHUK O., OTTO K., JANOVSKI F., RAMANUJAM P.S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 359, 2001, 635.
[53] SIMMONS C., J. Amer. Ceram. Soc., 64, 1981, 200.
[54] SIMMONS C.J., SIMMONS J., J. Amer. Ceram. Soc., 62, 1979, 479.
[55] CEKHOMSKAYA T.S., ROSKOVA G.P., VILCEN E.G., ANFIMOWA I.N., Fiz. Khim. Stekla, 18, 1992, 130.
[56] HOŁYSZ L., DAWIDOWICZ A.L., CHIBOWSKI E., STEFAŃSKI W., Journal of Materials Science, 26, 1991, 4344.
[57] ELMER T.H., Ceramic Bulletin, 59, 1980, 525.
[58] MENDYK E., DAWIDOWICZ A.L., WRÓBEL M., Materials Chemistry and Physics, 21, 1989, 463.
[59] MENDYK E., DAWIDOWICZ A.L., Materials Chemistry and Physics, 24, 1989, 13.
[60] KAPS Ch., SCHUBERT R., Optica Applicata, XXIV, 1994, 141.
[61] ALSHULER G.B., BAKHANOV V.A., DULNEVA E.G., ROSKOVA G.P., Fiz. Khim. Stekla, 17, 1991, 791.
[62] BURKAT T.M., KOSTIUK G.K., YAKOVJEV E.B., Fiz. Khim. Stekla, 17, 1991, 781.
[63] ALTSHULER G.B., BAKHANOV V.A., DULNEVA E.G., ROSKOVA G.P., J. Non. Cryst. Sol., 123, 1990, 266.
[64] TAKAMORI T., J. Amer. Ceram., 61, 1978, 434.
[65] ALTSHULER G.B., BAKHANOV V.A., DULNEVA E.G., MAZURIN O.V., ROSKOVA G.P., CEKHOMSKAYA T.S., Fiz. Khim. Stekla, 14, 1988, 932.
[66] ROSKOVA G.P., CEKHOMSKAYA T.S., VENZEL V.I., Fiz. Khim. Stekla, 14, 1988, 911.

[67] ANTROPOVA T.V., Proc. XVIII Congress on Glass, Bejing, Vol. 5, 1995, 169.
[68] UNRUH M., HUBER T.E., HUBER C.A., Phys. Rev. B., 48, 1993, 9021.
[69] MOLTZ E., WONG A.P.Y., CHAN M.H., BEAMISH J.R., Phys. Rev. B., 48, 9, 1993, 5741.
[70] SHIRAHAMA K., KUBOTA M., OGAWA S., WADA N., WATANABE T., Phys. Rev. Letters, 64, 13, 1990, 1541.
[71] KONDO Y., KODAMA Y., HIRAYOSHI Y., MIZUSAKI T., HIRAI A., EGUCHI K., Physics Letters A, 123, 8, 1878, 417.
[72] ŚLIWIŃSKA-BARTKOWIAK M., DUDZIAK G., SIKORSKI R., GRAS R., RADHAKRISHNAN R., GUBBINGS K.E., Journal of Chemical Chemistry, 114, 2001, 950.
[73] ŚLIWIŃSKA-BARTKOWIAK M., DUDZIAK G., GRAS R., SIKORSKI R., RADHAKRISHNAN R., GUBBINGS K.E., Colloids and Surface A, 187–188, 2001, 523.
[74] SCHULLER J., RICHTER R., FISCHER E.W., Phys. Rev. B., 52, 1995, 15232.
[75] ARNDT M., STANNARIUS R., GORBATSCHOV W., KREMER F., Phys. Rev. E., 54, 1993, 5377.
[76] PUZENKO A., KOZLOVICH N., GUTINA A., FELDMAN Yu., Phys. Rev.B., 60, 1999, 14348.
[77] NIGMATULIN R.R., Phys. Stat. Sol., 153, 1989, 49.
[78] KATZ A.J., THOMPSON A.H., Phys. Rev. Lett., 54, 1985, 1325.
[79] WTTEN T.A., SANDLER L.M., Phys. Rev. Lett., 47, 1981, 140.
[80] BENHAM M.J., COOK J.C., LI J-C., ROSS K., HALL P.L., SARKISSIAN B., Phys. Rev. B., 39, 1989, 633.
[81] DRAKE J.M., YACULLO L.N., LEVITZ P., KLAFTER J., J. Phys. Chem., 98, 1994, 380.
[82] LI J-C., ROSS D.K., J. Phys. Condens. Matter, 6, 1994, 351.
[83] AGAMALIAN M., DRAKE J.M., SINHA S.K., AXE J.D., Phys. Rev. E., 55, 1997, 3021.
[84] HOHR A., NEUMAN H.B., SCHMIDT P.W., PFEIFER P., ANVIR D., Phys. Rev. B., 38, 1988, 1462.
[85] EVEN U., RADEMAN K., JORTNER J., MANOR N., REISFELD R., Phys. Rev. Lett., 52, 1984, 2164.
[86] PINES D., HUPPERT D., Chem. Phys. Lett.,156, 1989, 223.
[87] MILDNER D.F.R., HALL P.L., J. Phys. D: Appl. Phys, 19., 1986, 1535.
[88] MITROPOULOS A.Ch., MAKRI P.K., KANELLOPOULOS N.K., KEIDERLING U., WIEDENMANN A., J. Colloid Interface Sci., 193, 1997, 137.
[89] KATSAROS F., MAKRI P., MITROPOULOS A., KANELLOPOULOS N., KEIDERLING U., WIEDENMANN A., Physica B, 234–236, 1997, 402.
[90] LI J.C., ROSS D.K., HOWE L.D., STEFANOPOULOS K.L., FAIRCLOUGH J.P.A., HEENAN R., IBEL K., Phys. Rev. B., 49, 1994, 5911.
[91] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., Phys. Chem. Glasses, 35, 1994, 164.
[92] ALEXEEV-POPOV A.V., GEVELYUK S.A., KARPOV A.V., ROIZIN Y.O., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., Optica Applicata, XXIV, 1994, 49.
[93] GEVELYUK S.A., DOYCHO I.K., PROKOPOVICH L.P., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., SAFRONSKY E.D., Materials Science, 20, 2002, 23.
[94] ROIZIN Y.O., KORLYAKOV A.B., GEVELYUK S.A., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., Advances in Science and Technology, Vol. 11. Proceedings of Topical Symposium VII on Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies of the 8th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials. Ed. by P. Vincenzini, C. C. Righini. Techna, 1995, 209.
[95] GEVELYUK S.A., DOYCHO I.K., PROKOPOVICH L.P., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., Ceramics 57, Polish Ceramic Bulletin 19, 1998, 59.
[96] BARRETT E.P., JOYNER L.G., HOLENDA P.P., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1981, 38.
[97] OŚCIK J., *Adsorpcja*, PWN Warszawa 1979.

[98] PAMPUCH R., HABERKO K., KOROLEK M., *Nauka o procesach ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992.
[99] GREG S.J., SING K. S. W, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
[100] DUBININ M.M., *Kapilarnyje javlenija i informacja o poristoj strukturie adsorbentov*, [w] Sovriemiennaja teoria kapilarnosti po redakcją A.I.Rusanova i F.Ch.Gubicha, Khimija, Leningrad, 1980, 100–125.
[101] ALEXEEV-POPOV A.V., ROIZIN Y.O., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., Optical Materials, 2, 1993, 249.
[102] ROIZIN Y.O., KORLYAKOV A.B., GEVELYUK S.A., Proc. MRS., 346, 1994, 225.
[103] ZHDANOV S.P., J. Mend. Chem. Soc., 34, 1989, 298.
[104] NOVIKOV A.F., Phys. Chem. Glass, 21, 1995, 58.
[105] DAVIS K.M., TOMOZAWA M., J. Non. Cryst. Sol., 201, 1996, 177.
[106] HIRAMA Y., TAKAHASHI T., HINO M., SATO T., J. Colloid. and Interface Science, 184, 1996, 349–59.
[107] TOHMON R., SHIMOGAICHI Y., MANEIKI S., OHKI Y., NAGASAWA K., SAKURAI Y., HAMA Y., Proc. SPIE, 1128, 1989, 198.
[108] AMOSOV A.W., MALYSKIN S.F., Fiz. Khim. Stiekla, 10, 1884, 305.
[109] OSAKA Y., TSUNETOMO K., TOYOMURA F., MYOREN H., KOHNO K., Jpn. J. Apll. Phys., 31, 992, 365.
[110] KOMPAN M.E., LAIKKO R., Sov. Solid State Phys., 35, 1996, 365.
[111] MARCZUK K., PROKOPOVICH L.P., ROIZIN Y.O., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., SVIRIDOV V.N., Proc. SPIE, 1513, 1991, 291.
[112] GUTINA A., AXELROD E., PUZENKO A., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., KOZLOVICH N., FELDMAN Yu., J. Non. Cryst. Sol., 235–237, 1998, 302.
[113] HAVRILIAK S., NEGAMI S., J. Polymer Science: Part C 14, 1966, 99.
[114] GUTINA A., ANTROPOVA T., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., VIRNIK K., FELDMAN Yu., Microporous and Macroporous Materials, 58, 2003, 237.
[115] RYABOV Y., GUTINA A., ARHIPOV V., FELDMAN Yu., J. Phys. Chem. B 105, 2001, 1845.
[116] CHAN R.K., DAVIDSON D.W., WHALLEY E., J. Chem. Phys., 43, 1965, 2376.
[117] EISENBERG D., KAUZMAN W., *The Structure and Properties of Water*, The Clarendon Press, Oxford, 1969, 137–149.
[118] FRÖHLICH H., *Theory of Dielectrics*, The Clarendon Press, Oxford, 1958, 136–142.
[119] MACEDO P.B., LITOVITZ T.A., J. Chem. Phys., 42, 1965, 245.
[120] GLASSTONE S.N., LAIDER K., EYRING H., *The Theory of Rate Process*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1941.
[121] TURNBULL D., COHEN M.H., J. Chem. Phys., 34, 1961, 120.
[122] FELDMAN Yu., RYABOV Y., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., GUTINA A., KOZLOVICH N., Ceramics 57, Polish Ceramic Bulletin 19, 1998, 39.
[123] STILLINGER E.H., *Low Frequency Dielectric Properties of Liquid and Solid Water*// *The Liquid State of Matter: Fluids, Simple and Complex*, North Holland, Amsterdam, 1982.
[124] ARKHIPOV V.J., J. Non. Cryst. Sol., 305, 2002, 127.
[125] RYABOV Y.E., PUZENKO A., FELDMAN Yu., Phys. Rev. B, 69, 014204, 2004, 69.
[126] PISSIS P., LAUDAT L., DAOUKAKI D., KYRITSIS A., J. Non. Cryst. Sol., 17, 1994, 201.
[127] KLAFTER J., BLUMEN A., Chem. Phys. Lett., 119, 1985, 377.
[128] KLAFTER J., SHLESINGER M.F., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 83, 1986, 848.
[129] FELDMAN Yu., KOZLOVICH N., ALEXANDROV Y., NIGMATULLIN R., RYABOV Y., Phys. Rev. E, 54, 1996, 5420.
[130] FELDMAN Yu., PUZENKO A., RYABOV Y., Chem. Phys., 284, 2002, 139.
[131] ROIZIN Y.O., GEVELYUK S.A., PROKOPOVICH L.P., SAVIN D.P., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., J. Porous Materials, 4, 1997, 151.
[132] ŁUKASZEWSKI P., BOGDAŃSKA J., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., Ceramics 57, Polish Ceramic Bulletin 19, 1998, 51.

[133] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., ŁUKASZEWSKI P., BOGDAŃSKA J., Optica Applicata, XXX, 2000, 173.
[134] FEYNMAN R., LEIGHTON R., SANDS M., *Feynmana wykłady z fizyki*, T. 2, PWN, Warszawa, 1974.
[135] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., ROIZIN Y.O., MARCZUK K., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 230, 1993, 197.
[136] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., J. Porous Materials 3, 1996, 17.
[137] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., POLAŃSKA J., Ceramics 80, Polish Ceramic Bulletin, 2003, 175.
[138] GEVELYUK S.A., DOYCHO I.K., KOVALENKO M.P., SAFRONSKY E.D., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., ROIZIN Y.O., Optica Applicta, XXX, 2000, 635.
[139] MOGUS-MILANKOVIC A., DAY D.E., J. Non. Cryst. Sol., 162, 1993, 275.
[140] DOI A., J. Mater. Sci., 22, 1987, 761.
[141] HONG C.M., DAY D.E., J. Appl. Phys., 50, 1979, 5352.
[142] BUCCI C., Phys.Rev., 164, 1967, 1200.
[143] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., Optica Applicata, XXIV, 1994, 77.
[144] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., XVI International Congress on Glass, Boletin la Societad Espanola de Ceramica y Vidrio 31-C, Vol. 5, 1992, 211.
[145] ALEXEEV-POPOV A.V., GEVELYUK S.A., Proc.5th Conf. Holography, Riga, 1989, 67.
[146] ROIZIN Y.O., ALEXEEV-POPOV A., GEVELYUK S.A., SAVIN D.P., MUGEŃSKI E., SOKÓLSKA I., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., Phys. Chem. Glasses, 37, 1996, 196.
[147] COSTA J., ROURA P., SARDIN P., MORANTE J.R., Proc. MRS, 1994.
[148] ANNEDA A., BONGIOVANNI G., CANNAS M., CONGIU F., MURA A., MARTINI M., J. Appl. Phys., 74, 1993, 6993.
[149] TAKAGAHARA T., TAKEDA K., Phys. Rev. B., 46, 1992, 15578.
[150] SEARLE T.M., J. Non. Crys. Sol., 137–138, 1991, 571.
[151] SINHA S., BANERJEE S., ARORA B.M., Phys. Rev. B, 49, 1994, 1706.
[152] ORLOVSKI T., MANTELL D., J. Appl. Phys., 64, 1988, 4410.
[153] ROIZIN Y.O., J. Non. Cryst. Sol., 134–135, 1991, 61.
[154] ROIZIN Y.O., TSYBESKOV L.V., Fiz. Tech. Poluprov., 25, 1991, 422.
[155] HOU X.Y., SHI G., WANG W., ZANG F.L., HAO P.H., HUANG D.M., WANG X., Appl. Phys. Lett., 62, 1993, 1097.
[156] SAVIN D.P., GEVELYUK S.A., ROIZIN Y.O., MUGEŃSKI E., SOKÓLSKA I., Appl. Phys. Lett., 72, 1998, 3005.
[157] GREEN M., KANG K., Patent USA 4306773, 1991.
[158] LUSIS A., Elektrochromizm, Sb. Nauch. Trud., LGU Riga1987, 143.
[159] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., MARCZUK K., ROIZIN Y.O., SAFRONSKY E., Patent Polska, 167157, 1995.
[160] SAFRONSKY E.D., ROIZIN Y.O., RYSIAKIEWICZ-PASEK E., Optical Materials, 5, 1996, 217.
[161] SHELECHOV N.S., Optica Applicata, XXIV, 1994, 27.
[162] INKSTER C.F., NG S.G., LEATHERBARROW B., Ophthalmology, 109, 2002, 389.
[163] GULINTA P., VASANI S.N., GRANET D.B., KIKKAWA D.O., Ophthal Plast Reconstr Surg., 19, 2003, 119.
[164] JORDAN D.R., MAWN L.A., BROWNSTEIN S., MCEACHREN T.M., GILBER S.M., HILL V., GRABOVAC S.Z., ADENIS I.P., Ophthal Plast Reconstr Surg., 16, 2000, 347.
[165] SCHELLINI S.A., MARQUES M.E., PADOVANI C.R., TAGA E.M., ROSSA R., Ophthal Plast Reconstr Surg., 19, 2003, 136.
[166] ORŁOWSKI O., *Okulistyka współczesna*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1992.
[167] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., GEVELYUK S.A., DOYCHO I.K., VOROBJOVA V.A., J.Porous Materials, 11, 2004, 21.
[168] RYSIAKIEWICZ-PASEK E., GEVELYUK S.A., DOYCHO I.K., PROKOPOVICH L.P., SAFRONSKY E.D., Optica Applicata, XXXIII, 2003, 33.