

## ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗΣ ΑΜΙΔΙΟΥ ΣΕ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΓΓΥΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Φ. Ανδρέου\*, Ε. Σιρανίδη, Β. Γκιώνης, Γ. Δ. Χρυσικός

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[fandreou@eie.gr](mailto:fandreou@eie.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο καολινίτης είναι αργιλικό ορυκτό τύπου 1:1, με χημικό τύπο  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  <sup>[1]</sup>. Αποτελείται από επάλληλα ασύμμετρα φύλλα δύο στιβάδων (τετραέδρων Si και οκταέδρων Al) τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών  $AlO-H \cdots OSi$  με περιοδικότητα 7.1-7.2 Å. Περιορισμένος αριθμός οργανικών χημικών ενώσεων, μεταξύ των οποίων η ουρία και ορισμένα αμίδια, μπορεί να διαρρήξει το πλέγμα των δεσμών-H και να παρεμβληθεί μεταξύ των φύλλων του καολινίτη με αποτέλεσμα την αύξηση της διαφυλλικής απόστασης και την διαστολή της κυψελίδας σε ~10-14 Å <sup>[2, 3]</sup>. Η μεταβολή αυτή αποδεικνύεται κυρίως με περίθλαση ακτίνων X, είναι όμως έμμεσα αναγνωρίσιμη και μέσω της δονητικής φασματοσκοπίας.

Το σύγχρονο ερευνητικό ενδιαφέρον για την παρεμβολή οφείλεται στην προσπάθεια κατανόησης των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος, καθώς και στην δυνατότητα παρασκευής υβριδικών ανόργανων-οργανικών υλικών μέσω αυτοοργάνωσης (self-assembly). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετάται η παρεμβολή μορίων N-μεθυλοφορμαμίδιου (NMF) στον καολινίτη αναφοράς KGa-1b με τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου. Η παρεμβολή επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή και στο φάσμα του NMF (λόγω άρσης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων) αλλά και στα OH της εσωτερικής επιφάνειας του καολινίτη.

Ειδικότερα, αξιοποιούνται οι δυνατότητες της φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-NIR) στην καταγραφή της κινητικής σε πραγματικό χρόνο. Τα δείγματα σε μορφή πάστας καολινίτη/NMF εισάγονται σε μικρό γυάλινο αντιδραστήρα (~5ml), ο οποίος προσαρμόζεται ερμητικά σε εξάρτημα ανακλαστικότητας διαχύσεως με δέσμη οπτικών ινών τύπου Y, και τοποθετείται σε θερμοστατούμενο λουτρό. Η τεχνική είναι μη παρεμβατική και επιτρέπει την συλλογή δονητικών φασμάτων υψηλής ποιότητας με χρονική διακριτική ικανότητα  $\geq 60s$  και συνολικό χρόνο παρακολούθησης μεγαλύτερο των 100h. Από τη χρονοσειρά των φασμάτων εξάγονται δείκτες που περιγράφουν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης. Στην παρούσα περίπτωση, επιλέγεται η ένταση της ταινίας  $2\nu_{NH}$  στους  $\sim 6700\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχεί στο ενσωματωμένο NMF και εμφανίζεται στενότερη και σε υψηλότερες ενέργειες από την αντίστοιχη ταινία του υγρού NMF ( $\sim 6620\text{ cm}^{-1}$ ). Η αύξηση της έντασης της παραπάνω ταινίας συναρτήσει του χρόνου ακολουθεί σιγμοειδή συμπεριφορά. Οι κινητικές παρουσιάζουν υπέρθεση χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) στην περιοχή θερμοκρασιών 20-80 °C, γεγονός που υποδεικνύει ότι διέπονται από κοινό μηχανισμό. Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε ίση με  $0.62 \pm 0.01\text{ eV}$  ( $14.3 \pm 0.2\text{ Kcal/mol}$ ,  $60 \pm 1\text{ kJ/mol}$ ). Τέλος, μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης του  $H_2O$  στην κινητική της παρεμβολής και καταδεικνύεται ότι αυτή είναι μη μονοτονική (μικρές συγκεντρώσεις  $H_2O \leq 10\%$  επιταχύνουν την παρεμβολή).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bish DL. (1993). *Clays and Clay Minerals*, 41: 738-744.
- [2] Detellier C, Schoonheydt RA. (2014). *Elements*, 10: 201-206.
- [3] Kloprogge JT, (Gates WP, Kloprogge JT, Madejova J, Bergaya F, editors). (2017). *Raman and infrared spectroscopies of intercalated kaolinite groups minerals*, 343-410.

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του έργου «Προηγμένα Υλικά και Διατάξεις» (MIS 5002409) του ΙΘΦΧ-ΕΙΕ που εντάσσεται στο ΕΣΠΑ 2014-2020 και συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση.