

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΟ ΣΕ ΔΥΟ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΕΙΣ ΔΟΜΕΣ ΜΕ ΠΥΡΗΝΙΚΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟ**Λ.Γκούρα^{1,2,*}, Γ.Παπαβασιλείου², Γ.Ρωμανός², Μ.Καραγιάννη², Μ.Φαρδής², Δ.Καρώνης¹
και Μ.Μπεάζη-Κατσιώτη¹**¹ Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα Ελλάδα² Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος, Αθήνα Ελλάδα(*l.gkoura@inn.demokritos.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) είναι υγρά άλατα τα οποία συναντώνται ως ρευστά σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C και αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Ορισμένα από αυτά βρίσκονται σε υγρή φάση ακόμα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Οι εντυπωσιακές ιδιότητες τους όπως η αμελητέα τάση ατμών, γεγονός που συνεπάγεται ότι δεν εκπέμπουν πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) βλάπτοντας το περιβάλλον, καθώς και τα αξιόλογα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας, ανάκτησης ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης τους τα καθιστούν μια νέα κατηγορία διαλυτών με «πράσινο» χαρακτήρα. Συστήματα υποστηριζόμενης φάσης ιοντικών υγρών έχουν πολλαπλές εφαρμογές όπως σε διεργασίες δέσμευσης και διαχωρισμού αερίων (πχ. CO₂), διεργασίες κατάλυσης, λιπαντικά, νανοσύνθετα υλικά, πυκνωτές, καύσιμα κ.α. Η απόδοση όλων αυτών των διεργασιών εξαρτάται κυρίως από την ιοντική μεταφορά των ιοντικών υγρών στη νανοκλίμακα.

Η φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα πολύ σημαντικό μη επεμβατικό εργαλείο για τη διερεύνηση της δυναμικής και των ιδιοτήτων των ΙΥ. Συγκεκριμένα, πειράματα NMR στην γραμμική περιοχή βαθμίδας πεδίου υπεραγωγισμού μαγνήτη επιτρέπουν τον άμεσο υπολογισμό του συντελεστή αυτοδιάχυσης (D_T) και των δύο ειδών ιόντων, κατιόντων και ανιόντων.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν θερμοκρασιακές μετρήσεις πρωτονίου¹H NMR με συμβατικές μονοδιάστατες και δισδιάστατες τεχνικές Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (D-T₂) καθώς και μετρήσεις των χρόνων εφησυχασμού T₁ (σπίν-πλέγματος), και T₂ (σπίν-σπίν) και της σταθεράς αυτοδιάχυσης D_T στο ιοντικό υγρό BMIM TCM σε ελεύθερη μορφή καθώς και προσροφημένο σε δύο πορώδη δομές πυριτίου διαφορετικού μεγέθους πόρων και γεωμετρίας, το MCM-41 (Mobile Composition of Matter No41) και το SBA-15 (Santa Barbara Amorphus No15). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στις παρυφές του πεδίου Υπεραγωγισμού μαγνήτη 4.7 T με γραμμική βαθμίδα μαγνητικού πεδίου 34.7 T/m στην περιοχή θερμοκρασιών 100K έως 400K.

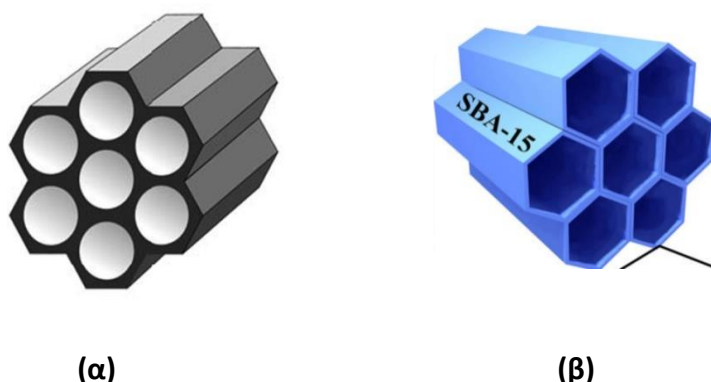
Η δυναμική του ιοντικού υγρού BMIM TCM που περιορίζεται στο MCM-41 και το SBA-15 μελετήθηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς και με την διενέργεια κύκλων θέρμανσης για να διερευνηθεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις τιμές που λαμβάνονται για το ίδιο το ιοντικό υγρό. Οι μετρήσεις αποκάλυψαν την ύπαρξη δύο ελαχίστων στη διαδικασία θέρμανσης που πιθανώς να οφείλεται στην εμφάνιση μιας μεταβατικής φάσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) είναι άλατα με αρκετά χαμηλό σημείο τήξεως, μικρότερο από 100°C, τα οποία φέρουν οργανικά κατιόντα, που είναι ογκώδη και μικρής συμμετρίας, ενώ τα ανιόντα τους μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά. Αυτά τα άλατα συναντώνται συνήθως ως υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε αναφέρονται ως ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs). Οι ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητές τους, ο διαφορετικός τρόπος συμμετοχής τους (ως διαλύτες) σε αντιδράσεις και η σημαντική ικανότητα δέσμησης ορισμένων αερίων, όπως το CO₂, έχουν προσελκύσει ιδιαίτερα έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) υπερτερούν έναντι των συμβατικών διαλυτών για τη δέσμηση του CO₂ και διαθέτουν φιλική προς το περιβάλλον συμπεριφορά, καθώς έχουν μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης και χαρακτηρίζονται από αμελητέα τάση ατμών και πτητικότητα, με αποτέλεσμα να μην βλάπτουν το περιβάλλον.

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι μία από τις πολλές εκδηλώσεις του φαινομένου που σχετίζεται με την επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Με την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και γίνεται χρήση του φαινομένου NMR για τη μελέτη φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων της ύλης. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) είναι αναμφισβήτητα μία από τις πιο πολύτιμες τεχνικές ικανές να παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την τοπική ατομική διάταξη και να παρακολουθούν την ατομική κινητικότητα και τις τοπικές αλληλεπιδράσεις σε πραγματικό χρόνο. Η φασματοσκοπία NMR είναι μια ευέλικτη και μη επεμβατική μέθοδος. Μπορεί να εφαρμοστεί και στις τρεις καταστάσεις της ύλης και σε ευρύ φάσμα συνθηκών, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από μερικά mK έως 1500K και πιέσεις μέχρι 4 kbars. Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές μη επεμβατικές τεχνικές για την μελέτη συμπεριφοράς ρευστών περιορισμένων σε μεσοπορώδη και νανοπορώδη στερεά συστήματα.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν θερμοκρασιακές μετρήσεις του χρόνου εφesusχασμού T₁ για το Ιοντικό Υγρό 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tricyanomethanide BMIM TCM και για το ιοντικό αυτό υγρό περιορισμένο σε δύο πορώδη πυριτικές δομές το MCM-41 (Mobile Composition of Matter 41) και το SBA-15 (Santa Barbara Amorphus 15) με μεγέθη πόρων 3.5nm κυλινδρικής δομής και 5.6nm εξαγωνικής δομής αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Μορφολογία πόρων (α) MCM-41 (μέγεθος πόρων 3.5nm) και (β) SBA-15 (μέγεθος πόρων 5.6nm)

Οι μεσοπόροι του MCM-41 και του SBA-15 διατάσσονται σε μια κυψελοειδή εξαγωνική δομή η οποία διαχωρίζεται από λεπτά άμορφα τοιχώματα πυριτίας. Το μέγεθος των πόρων του MCM-41 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη έχει περίπου διάμετρο 3.5nm και με μεγάλη ειδική επιφάνεια και του SBA-15 5.6nm.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Ο κύριος σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η μέτρηση του χρόνου εφησυχασμού T_1 με παλμικό πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό. Γενικά σε ένα πείραμα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού το δείγμα τοποθετείται σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 με αποτέλεσμα την δημιουργία μαγνήτισης ισορροπίας M_0 σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ακολούθως με την εφαρμογή ενός ή και περισσοτέρων παλμών διαταράσσεται η κατάσταση ισορροπίας που υπήρχε και τελικά η αποδιέγερση του συστήματος παρατηρείται μέσω της μαγνήτισης όπως αυτή επανέρχεται στην αρχική της τιμή M_0 . Η αποδιέγερση του συστήματος περιγράφεται με την διαμήκη και την εγκάρσια συνάρτηση αποδιέγερσης. Η δυναμική των μορίων που περιέχουν 1H , μπορεί να μελετηθούν ειδικότερα μέσω των χαρακτηριστικών χρόνων εφησυχασμού spin-πλέγματος (spin-lattice) και spin-spin που ονομάζονται T_1 και T_2 αντίστοιχα και μέσω του συντελεστή αυτοδιάχυσης D .

Ο χρόνος εφησυχασμού spin-πλέγματος (spin-lattice) περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο αποκαθίσταται η ισορροπία της πυρηνικής μαγνήτισης κατά μήκος του άξονα του στατικού πεδίου (διαμήκης αποκατάσταση). Αυτός ο χρόνος εφησυχασμού συνδέεται με διεργασίες διάχυσης από το σύστημα των spin μέσω όλων των άλλων βαθμών ελευθερίας (πλέγμα) και έτσι επιτρέπει τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τη φυσική δομή του συστήματος. Η επαναφορά της μαγνήτισης του συστήματος των πυρήνων στην θερμοδυναμική ισορροπία μετά την εφαρμογή ενός παλμού μαγνητικού πεδίου συνήθως περιγράφεται από μία εκθετική συνάρτηση Συγκεκριμένα σε χρόνο t μετά από ένα εφαρμοζόμενο παλμό $\pi/2$ η μαγνήτιση στον άξονα z είναι

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \quad (1)$$

από όπου φαίνεται ότι σε χρόνο $t=T_1$ το 63% της μαγνήτισης έχει επανέλθει στην διεύθυνση z ενώ κατά προσέγγιση σε χρόνο $t=6T_1$ το σύστημα έχει επανέλθει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Ο χρόνος εφησυχασμού spin-spin περιγράφει τον ρυθμό με το οποίο μειώνεται η τιμή της εγκάρσιας συνιστώσας της συνολικής πυρηνικής μαγνήτισης M_0 και οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των spin που έχουν ως αποτέλεσμα την ασυμφωνία φάσης των μαγνητικών ροπών και ουσιαστικά εκφράζει τον ρυθμό με τον οποίο αποσβένεται το σήμα στο xy επίπεδο. Το πλάτος της μαγνήτισης μειώνεται εκθετικά με χαρακτηριστικό τον χρόνο T_2 μέσω της σχέσης

$$M_z(t) = M_0 \left(\exp\left(-\frac{2t}{T_2}\right)\right) \quad (2)$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 2 και έχουν παρασκευαστεί υπό συνθήκες κενού για χρήση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες έως και 100K.



Σχήμα 2. Δείγματα που παρασκευάστηκαν για μετρήσεις Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού στον μαγνήτη 4.7T. (α) BMIM TCM (β) MCM-41 + BMIM TCM (γ) SBA-15 +BMIM TCM

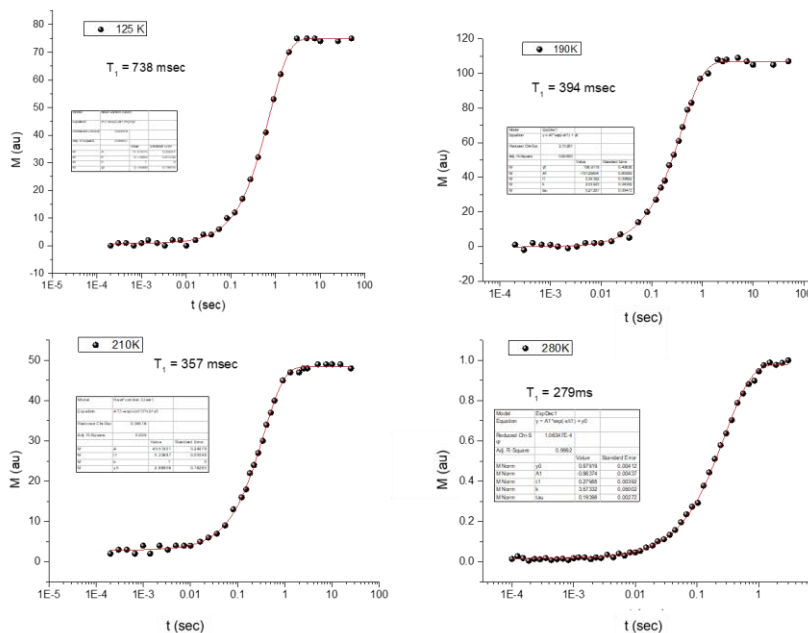
Η μεθοδολογία η οποία ακολουθείται χρησιμοποιεί την καθιερωμένη τεχνική μέτρησης του χρόνου εφησυχασμού T_1 με τεχνικές NMR. Στην παρούσα μελέτη έγινε χρήση υπεραγωγίου μαγνήτη 4.7 Tesla. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο κατασκευασμένο στο εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού με εύρος συχνότητας 5MHz-1GHz. Ο αισθητήρας (probe) με το δείγμα τοποθετήθηκε σε θέση 25cm από το κέντρο του μαγνήτη στις παρυφές του μαγνητικού πεδίου και η συχνότητα συντονισμού για ^1H NMR ήταν 101.123MHz.

Ο χρόνος αποδιέγερσης T_1 μετριέται με την χρήση μιας σειράς δύο παλμών με γωνία στρέψης της μαγνήτισης ίση με $\pi/2$ των οποίων η χρονική αποκατάσταση t μεταβάλλεται VD (Variable Delay). Ένα τέτοιο πείραμα καλείται πείραμα αποκατάστασης της μαγνήτισης και πραγματοποιείται με χρήση της παλμοσειράς saturation recovery ($\pi/2$ -VD- $\pi/2$ -π). Η θερμοκρασιακή μελέτη έγινε με χρήση υγρού Ηλίου μέσω γραμμής μεταφοράς και με την χρήση θερμοκρασιακού ITC5 πραγματοποιήθηκε η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3. Πειραματική διάταξη θερμοκρασιακών μετρήσεων με χρήση υγρού Ηλίου στον μαγνήτη 4.7T.

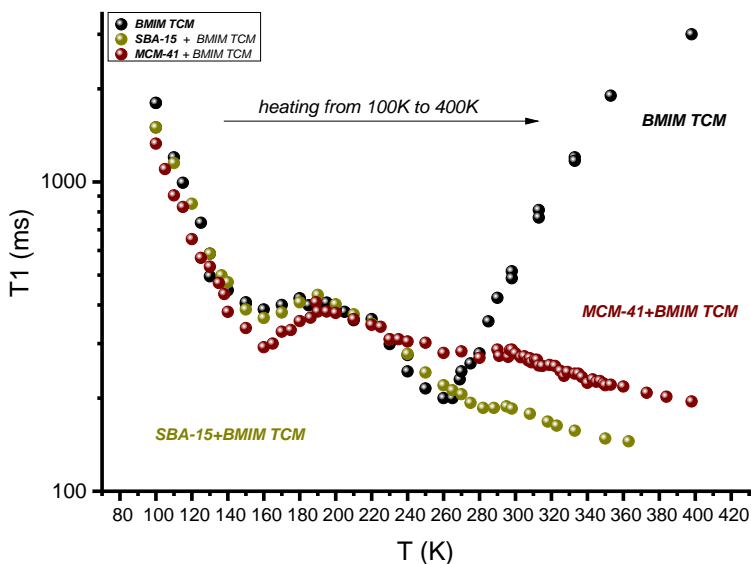
Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για το ιοντικό υγρό BMIM TCM και η θεωρητική τους προσαρμογή με βάση την εξίσωση (1) στις πειραματικές τιμές ώστε να εξαγάγουμε την τιμή του χρόνου εφησυχασμού T_1 .



Σχήμα 4. Μετρήσεις χρόνου εφησυχασμού T_1 για το ιοντικό υγρό BMIM TCM στις θερμοκρασίες 125K, 190K, 210K και 279K.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η ίδια διαδικασία μετρήσεων ακολουθήθηκε για το υγρό και για τα άλλα δύο δείγματα για θερμοκρασίες απο 100K - 400K με θέρμανση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5 που ακολουθεί.



Σχήμα 5. Μετρήσεις χρόνου εφησυχασμού T_1 με θέρμανση από 100K στους 400K για ιοντικό υγρό BMIM TCM και περιορισμένο το ιοντικό υγρό περιορισμένο σε 2 πορώδης δομές MCM-41 και SBA-15.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εάν θεωρήσουμε ότι οι χαρακτηριστικοί χρόνοι της κίνησης των μορίων, μπορούν να περιγραφούν με ένα χρόνο συσχέτισης (correlation time) τ_c ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ανάλογος του η/T τότε ο χρόνος T_1 δίνεται σύμφωνα με τους Bloembergen, Purcell και Pound για

την ισοτροπική περιστροφική κίνηση των σπίν που αλληλεπιδρούν με διπολικές αλληλεπιδράσεις, από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \left(\frac{\gamma^2 h}{r^3} \right)^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (3)$$

Με βάση την θεωρία BPP ελάχιστα στους χρόνους T_1 εμφανίζονται όταν η συχνότητα των διακυμάνσεων ($1/\tau_c$) της αλληλεπίδρασης είναι ίση με την συχνότητα Larmor του υπό μελέτη συστήματος.

Εμφανίζονται 2 ελάχιστα στις τιμές T_1 του bulk ιοντικού υγρού BMIM TCM. Η συμπεριφορά του bulk υλικού παρουσιάζεται διαφορετική για τις τιμές T_1 όταν περιορίζεται στις δύο πυριτικές μεσοπορώδεις δομές.

Παρατηρείται ένα ελάχιστο του χρόνου αποδιέγερσης T_1 στους 260K για την τιμή 101.123MHz για την bulk μορφή του ιοντικού υγρού. Αυτός ο χρόνος τ_c είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος περιστροφής του κατιόντος και πράγματι αυτός ο χρόνος υπολογίζεται με βάση το ελάχιστο του χρόνου εφησυχασμού T_1 ότι είναι περίπου 1.6×10^{-9} sec. Το NMR δίνει την δυνατότητα υπολογισμού ακριβώς αυτής της τιμής (τ_c χρόνος αλληλεπίδρασης των μορίων λόγω της κίνησης του μορίου είτε αυτή είναι μεταφορική είτε περιστροφική όπως έχουμε στο υπό μελέτη σύστημα) χωρίς τη χρήση θεωρητικών (ab initio) υπολογισμών.

Όπως παρατηρείται το ελάχιστο εμφανίζεται στην περιοχή πάνω από την θερμοκρασία τήξης του ιοντικού υγρού (189K) και κάτω από την θερμοκρασία δωματίου όπου η κινητικότητα των μορίων αυξάνεται. Αντίστοιχα στην θερμοκρασιακή συμπεριφορά του χρόνου T_1 μέσα στα πορώδη δεν παρατηρούνται τα αντίστοιχα ελάχιστα στους χρόνους αποκατάστασης T_1 του ιοντικού υγρού μέσα στα πορώδη συστήματα. Αυτό οφείλεται στο ότι το τ_c του μορίου έχει μεγαλύτερη τιμή λόγω του ότι τα τοιχώματα δεν επιτρέπουν την γρήγορη περιστροφική κίνηση που παρατηρείται στο χύδην (bulk) υλικό στις ίδιες θερμοκρασίες πιθανά διότι η περιστροφική κίνηση μειώνεται όταν βρισκόμαστε σε περιορισμένες γεωμετρίες (confined geometries).

Συμπερασματικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μέσω των οποίων έγινε πειραματικός υπολογισμός του χρόνου συσχέτισης. Αυτός ο χρόνος είναι ο χρόνος περιστροφής του κατιόντος και είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες πειραματικές μελέτες που υπάρχουν στην βιβλιογραφία. Εντοπίστηκαν πειραματικά 2 τοπικά ελάχιστα που υποδηλώνουν μια μετάβαση φάσης του ιοντικού υγρού. Στην συνέχεια μέσω πειραμάτων σε διαφορετικές συχνότητες (διαφορετικά πεδία) θα μπορέσει να υπολογιστεί η συνάρτηση του χρόνου τ_c με την θερμοκρασία. Σε επόμενο στάδιο θα αναλυθεί εκτενέστερα και το δεύτερο τοπικό ελάχιστο που παρατηρείται σε θερμοκρασίες περίπου 160K και μέσω των χρόνων T_2 θα μπορέσει να εξηγηθεί η συμπεριφορά του ιοντικού υγρού το οποίο φαίνεται να περνάει από μια μετάβαση φάσης σε αυτή την περιοχή (phase transition).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου “Novel, Highly Selective Nanocomposite Absorbents for High Capacity CO₂ Capture from Tail Gas and Cost-Effective Regeneration for EOR use” κωδικός έργου:11981

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Martyn J. Earle, Kenneth R. Seddon, Pure Appl. Chem, vol 72, No7(2002) 1391,1392
- [2] Imanari, M., Nakakoshi, M., Seki, H., & Nishikawa, K. (2008). Chemical Physics Letters, 459(1-6), 89-93.
- [3] Rollet, A. L., & Bessada, C. (2013) Annual Reports on NMR Spectroscopy Vol. 78, pp. 149-207
- [4] Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S., Neouze, M. A., & Vioux, A. (2007) Physical Chemistry Chemical Physics, 9(40), 5419-5422.
- [5] Perdikaki, A. V., Vangeli, O. C., Karanikolos, G. N., Stefanopoulos, K. L., Beltsios, K. G., Alexandridis, P., Romanos, G. E. (2012). The Journal of Physical Chemistry C, 116(31), 16398-16411.
- [6] Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound. Physical Review (1948) v73. 7:679-746
- [7] Lipari, G., Szabo, A., (1982) J. Am. Chem. SOC., 104, 4546-4559
- [8] Marcus L.T., Blackledge M.J., (2000) Protein Science, Cambridge University Press, 9:1210–1216
- [9] Weingartner, H., (2013) Current Opinion in Colloid & Interface Science 18 183–189
- [10] Nanda, R., and Damodaran, K., (2018) Magn. Reson. Chem., 56: 62– 72. doi: 10.1002/mrc.4666.