



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑ Κ. ΤΣΑΜΠΟΔΗΜΟΥ

Διπλωματούχος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΡΑΠΤΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑ Κ. ΤΣΑΜΠΟΔΗΜΟΥ

Διπλωματούχος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΡΑΠΤΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2013

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη κ' Τεχνολογία Υλικών» του ΕΜΠ. Με την ολοκλήρωση του παρόντος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, κ. Κων/νο Ράπτη, καθηγητή του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, για την συνεργασία και την στήριξή του κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Π. Πίσση, επίσης καθηγητή του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, και την κ. Ε. Παυλάτου, αναπληρώτρια καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την προθυμία τους να παρευρίσκονται σε αυτή.

Εν συνεχεία, να ευχαριστήσω θερμά τους κύριους επιστημονικούς επιβλέποντες αυτής της εργασίας, κυρίους Γ. Χρυσικό και Β. Γκιώνη, ερευνητές του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών όπου και εκπονήθηκε αυτή η διατριβή, για την συνεργασία και τον χρόνο που διέθεσαν για συζήτηση/συμβουλές/βοήθεια/καθοδήγηση/επίλυση αποριών-προβλημάτων. Σε αυτούς επίσης εκφράζω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου για τα μέσα και την οικονομική ενίσχυση που μου παρείχε το ΙΘΦΧ.

Να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Μιχάλη Κοκοζίδη από την InterActive Α.Ε για την διάθεση του φωτόμετρου ALPHA, και τον κ. Γ. Κακαντέ της Geohellas Α.Ε. για την διάθεση των παλυγορσκιτικών δειγμάτων.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να απευθύνω στους συμφοιτητές μου σε αυτό το μεταπτυχιακό πρόγραμμα, αλλά και στους φοιτητές, υποψήφιους διδάκτορες και μεταδιδακτορικούς του ΙΘΦΧ για τον ευχάριστο τόνο που έδιναν στην καθημερινότητά μου τα τελευταία δύο χρόνια και για την όποια, έστω και μικρή, βοήθεια μου προσέφεραν σε ότι χρειάστηκα.

Κλείνοντας, θα ήθελα φυσικά να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με στήριξε και με στηρίζει πάντα σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Ο σεπιόλιθος, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4$, και ο παλυγορσκήτης, $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4$, είναι φυλλο-πυριτικές ορυκτές άργιλοι με πολλές εφαρμογές. Έχουν ινώδη μορφολογία και χαρακτηριστική κυψελωτή δομή με εναλλασσόμενες δοκίδες και σήραγγες που συγκρατούν διαφορετικούς τύπους H_2O και προσδίδουν στα υλικά μεγάλη ειδική επιφάνεια. Οι διαστάσεις των σιράγγων στον σεπιόλιθο και τον παλυγορσκήτη διαφέρουν. Ενώ στον σεπιόλιθο οι οκταεδρικές θέσεις των φύλλων καταλαμβάνονται αποκλειστικά από ιόντα Mg, στον παλυγορσκήτη μπορεί να καταλαμβάνονται και από ιόντα Al ή $Fe^{(III)}$. Η διακύμανση στη σύσταση της οκταεδρικής στιβάδας αποτελεί μια σημαντική παράμετρο στην διάκριση σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη, καθώς και των πολυσωμάτων τους που περιγράφονται από τους τύπους $yMg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot (1-y)[xMg_2Fe_2 \cdot (1-x)Mg_2Al_2]Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4$ ή $y'Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot (1-y)[xMg_2Fe_2 \cdot (1-x)Mg_2Al_2]Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4$. Προηγούμενες μελέτες με τεχνικές χημικής ανάλυσης, XRD και δονητικής φασματοσκοπίας δείχνουν ότι δεν είναι εύκολο να μελετηθεί με ακρίβεια η δομή αργίλων της οικογενείας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη που εμφανίζουν μεικτό τριοκταεδρικό-διοκταεδρικό χαρακτήρα.

Στην παρούσα εργασία μελετάται με μεθόδους θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) η διάκριση σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη και ο πολυσωματισμός αργίλων με ενδιάμεσες συστάσεις. Η προσέγγιση των κινητικών μεγεθών κάθε σταδίου (κυρίως της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a) με τη μέθοδο του Kissinger, συμβάλλει στην διάκριση των υλικών και παρέχει ενδείξεις για την ύπαρξη (του μέχρι τώρα άγνωστου) τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη. Γίνεται προσπάθεια συσχέτισης των σταδίων αφυδάτωσης των αργίλων, όπως αυτά εντοπίζονται με μεθόδους TGA, με τις συνεπαγόμενες δομικές αλλαγές. Η φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου (NIR) χρησιμοποιείται για τον δομικό χαρακτηρισμό και παρέχει διακριτούς δείκτες για τον προσδιορισμό των παραμέτρων y και x που συνδέονται αντίστοιχα με το τριοκταεδρικό (Mg) και το διοκταεδρικό (Al, Fe) κλάσμα.

Ειδικότερα, η απομάκρυνση του ζεολιθικού και επιφανειακού H_2O στους δύο τύπους αργίλων πραγματοποιείται ως τους 130 °C και είναι αντιστρεπτή διαδικασία. Οι θερμοκρασίες απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 (150-330 °C) η οποία επιφέρει και την χαρακτηριστική αναδίπλωση της δομής, είναι πιο ενδεικτική για την διάκριση σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη με TGA, αν και χωρίς σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές E_a (100-140 kJ/mol). Καθώς αυξάνει ο τριοκταεδρικός χαρακτήρας, η απομάκρυνση του πρώτου OH_2 ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στα υλικά μεικτού τύπου το στάδιο αυτό εμφανίζεται ως σύνθετο με πολλαπλά επικαλυπτόμενα στάδια. Η αποβολή του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 πραγματοποιείται στους 400-500 °C ($E_a=170-200$ kJ/mol), ενώ περαιτέρω αφυδροξυλίωση των υλικών λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>500 °C). Στον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο (y=1) το στάδιο απομάκρυνσης των OH παρατηρείται στους ~750 °C ενώ στον διοκταεδρικό παλυγορσκήτη (y=0) κάτω από τους 500 °C. Η παρουσία σεπιόλιθου σε παλυγορσκήτη με υψηλό τριοκταεδρικό ποσοστό (y=0.63) δεν επιβεβαιώνεται από το προφίλ της αφυδροξυλίωσης και αυτό αποτελεί ένδειξη ύπαρξης τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη.

Η συστηματικότερη μελέτη του σεπιόλιθου κατά την απομάκρυνση του πρώτου OH_2 με δυναμικούς ρυθμούς θέρμανσης (Hi-Res TGA) βελτιώνει την διάκριση αλληλοεπικαλυπτόμενων σταδίων κρυσταλλικής αφυδάτωσης (150-300 °C). Η δυνατότητα αυτή σε σχέση με την συνεργατικότητα της δομικής αναδίπλωσης ανοίγει νέους δρόμους για την περαιτέρω μελέτη αυτών των αργίλων και την χρήση τους σε νέα υβριδικά νανοϋλικά.

Abstract

Sepiolite and palygorskite are phyllosilicate clay minerals with characteristic modulated structure and fibrous-like morphology. A main feature of their lattice is the presence of tunnels, that host different types of H₂O, justifying the large specific area of these materials. Another essential feature of the structures is the occupation of their octahedral sheet by different types of cations. In sepiolite the octahedral sites are occupied solely by Mg ions, whereas in palygorskite they may also be occupied by Al or Fe^(III) ions. The variation in the composition of the octahedral sheet is an important parameter in discriminating sepiolite from palygorskite and their polysomatic intermediates which can be described by the formulas $y\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ or $y'\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$. Previous studies, based on chemical analysis, XRD and vibrational spectroscopy, have indicated that the structural elucidation of palygorskite-sepiolite clays with mixed trioctahedral-dioctahedral character is not straightforward.

In this study we examine the polysomatic structure of sepiolite, palygorskite and intermediate materials with thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (IR). The analysis of the kinetic characteristics of each dehydration step, especially the activation energy (E_a) by the method of Kissinger, is suggesting the existence of the hitherto unknown trioctahedral palygorskite. An attempt is made to correlate the various dehydration stages of the clays, determined by TGA, to their associated structural changes. Near infrared spectroscopy (NIR) which has been shown to provide distinct indicators for determining y , y' and x which are connected with the trioctahedral (Mg) and dioctahedral (Al, Fe) fractions, respectively, has been used as the structure diagnostic technique.

In all clays investigated, the removal of surface and zeolitic H₂O takes place below 130 °C and is a reversible process. The amount of H₂O in the tunnels at ambient or elevated temperatures depends on relative humidity. The removal of the first crystalline OH₂ which induces the folding of the structure occurs in the 150-330 °C range and is more indicative of the polysomatic nature of the clay. It is observed that as the trioctahedral character increases, the removal of the first OH₂ moves to higher temperatures, despite the weak dependence of E_a on composition (100-140 kJ/mol). In the mixed-type clays, this step exhibits a more complex profile of overlapping dehydration events. The second crystalline OH₂ dehydrates at 400-500 °C ($E_a=170-200$ kJ/mol), and further dehydroxylation occurs at higher temperatures (>500 °C). In trioctahedral sepiolite ($y=1$) the OH-removal is observed at ~750 °C, while in dioctahedral palygorskite ($y=0$) it is observed below 500 °C. Contrary to earlier reports, the presence of sepiolite polysomes in a palygorskite with high trioctahedral character ($y=0.63$) is not confirmed by this dehydroxylation profile, suggesting that trioctahedral palygorskitic polysomes are instead present.

The systematic study of the first crystalline OH₂ dehydration of sepiolite with dynamic heating rates (Hi-Res TGA) allowed for the better separation of the overlapping events during heating at 150-300 °C. The complexity of this dehydration step, coupled to the simplicity and cooperativity of the structural folding opens new possibilities for the study of these clays. The detailed study of these phenomena is essential in understanding their industrial applications and in designing new hybrid/nanostructured materials.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη	ii
Abstract.....	iii
Περιεχόμενα.....	iv

Εισαγωγή.....	1
---------------	---

Μέρος Α Υλικά και Τεχνικές

Κεφάλαιο 1: Σεπίολιθος και Παλυγορσκίτης.....	3
1.1 Εισαγωγή.....	3
1.2 Σεπίολιθος.....	4
1.3 Παλυγορσκίτης.....	6
1.4 Πορώδες σεπίολιθου-παλυγορσκίτη.....	8
Κεφάλαιο 2: Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TGA) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)	11
2.1 Εισαγωγή.....	11
2.2 Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TGA).....	12
2.3 Μη παρεμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR).....	14
2.3.1 Γενική θεωρία.....	14
2.3.2 Τεχνική Αποσβεννύμενης Ολικής Ανάκλασης (ATR).....	17
2.3.3 Διάταξη φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου (NIR).....	19
2.4 Το φάσμα υπερύθρου σεπίολιθου και παλυγορσκίτη.....	20
2.4.1 Νερό και υδροξύλια στο υπέρυθρο.....	21

Μέρος Β' Αποτελέσματα και Συζήτηση

Κεφάλαιο 3: Κινητική Μελέτη Σταδίων Αφυδάτωσης Σεπίολιθου-Παλυγορσκίτη.....	23
3.1 Εισαγωγή.....	23
3.2 Παραδοσιακές μέθοδοι θερμοβαρυντικής ανάλυσης.....	25
3.2.1 Ισόθερμα πειράματα και φαινομενολογικά μοντέλα.....	26
3.2.2 Πειράματα σταθερού ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας.....	28
Α. <i>Isococonversional</i> μέθοδοι.....	30
Β. Η μέθοδος του Kissinger.....	36
3.3 Σύγχρονες μέθοδοι θερμοβαρυντικής ανάλυσης.....	38
3.3.1 Δυναμικός ρυθμός θέρμανσης (Hi-Res TGA).....	38
3.3.2 <i>Modulated TGA (MTGA)</i>	44

3.4	Κινητική μελέτη αφυδάτωσης σεπιόλιθου-παλυγορσικήτη.....	48
3.5	Hi-Res TGA σεπιόλιθου-παλυγορσικήτη	59
Κεφάλαιο 4: Αφυδάτωση και Επανενυδάτωση Σεπιόλιθου		61
4.1	Εισαγωγή	61
4.2	Ζεολιθικό H ₂ O.....	61
4.3	Κρυσταλλικό OH ₂	70
4.4	Θερμοκρασία 'αναδίπλωσης' της δομής του σεπιόλιθου.....	76
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα και Προοπτικές.....		83
Βιβλιογραφία		89
Βιογραφικό σημείωμα		96

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκίτης είναι φυσικά φυλλόμορφα πυριτικά ορυκτά δομής τύπου 2:1 με χαρακτηριστική ινώδη μορφολογία. Η περιοδική αναστροφή της τετραεδρικής στιβάδας, ανά τρεις πυριτικές αλυσίδες στον σεπιόλιθο και ανά δύο στον παλυγορσκίτη, οδηγεί στην ασυνέχεια της οκταεδρικής στιβάδας και στον σχηματισμό εναλλασσόμενων δοκίδων και σηράγγων. Οι δοκίδες συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς Si-O-Si που αναπτύσσονται κατά την αναστροφή των τετραέδρων SiO₄. Οι σήραγγες, διατομής διαστάσεων στη νανοκλίμακα, μπορούν να συγκρατούν διαφορετικούς τύπους H₂O, η απώλεια (ορισμένων εκ) των οποίων προκαλεί την κατάρρευσή τους και την αναδίπλωση της δομής. Αυτές οι δομικές αλλαγές έχουν συγκεντρώσει έντονο ενδιαφέρον από τους επιστήμονες διότι επηρεάζουν τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των υλικών.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι εφαρμογές του σεπιόλιθου και του παλυγορσκίτη ανέρχονται σε εκατοντάδες τα τελευταία χρόνια. Βιομηχανίες φαρμακευτικής, λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων αξιοποιούν για τα προϊόντα τους την μεγάλη εξωτερική και εσωτερική επιφάνεια των αργίλων, καθώς και τα μικροπορώδη χαρακτηριστικά τους [VanS79, Jon88]. Επίσης, τα υλικά αυτά έχουν τύχει μεγάλης προσοχής για ότι αφορά την προσρόφηση οργανικών ενώσεων και την χρήση τους ως υποστρώματα για καταλύτες [Fro98], ως μοριακά κόσκινα [Rui01] και ως ανόργανες μεμβράνες υπερδιήθησης [Wan01]. Είναι προφανές ότι η προσρόφηση μορίων στην επιφάνεια των αργίλων προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλων θέσεων πρόσδεσης, την απουσία στερεοχημικής παρεμπόδισης καθώς και τον ανταγωνισμό με τα προσροφημένα μόρια H₂O. Μια ειδική περίπτωση αυθόρμητης προσρόφησης οργανικής χρωστικής στο εσωτερικό των σηράγγων αποτελεί η ιστορική χρωστική Maya Blue. Οι Mayas αναμείγνυαν τον παλυγορσκίτη με την χρωστική ινδική (indigo) και παρήγαγαν αυτό το σύνθετο υλικό με θέρμανση στους 100-150 °C. Εκμεταλλεζόμενοι ουσιαστικά, εν αγνοία τους, τις αρχές της μοριακής ένθεσης στη μια διάσταση παρήγαγαν ένα υβριδικό νανοϋλικό με ξεχωριστές ιδιότητες [Van066, Góm05, Sán09]. Άλλες σύγχρονες εφαρμογές προσρόφησης στηρίζονται σε θερμικές κατεργασίες που προκαλούν την αναδίπλωση της δομής, καταστρέφουν το μικροπορώδες που οφείλεται στην εσωτερική επιφάνεια των σηράγγων, αλλά αναπτύσσουν μεσοπορώδες μεταξύ των διπλωμένων ινών. [Álv11]. Η πιθανή συσχέτιση της κρυσταλλικής τους δομής και των μακροσκοπικών τους ιδιοτήτων προσθέτει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην μελέτη των υλικών αυτών και σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκίτης απαντώνται σε περιβάλλοντα ποικίλων γεωλογικών συνθηκών και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες φέρεται να εξαρτώνται τελικά από την κρυσταλλική τους δομή σε ατομικό επίπεδο [Sán11]. Οι σήραγγες επάγουν την ινώδη μορφολογία σε μικροσκοπικό (και μερικές φορές μακροσκοπικό) επίπεδο. Αν και σήμερα είναι γενικά αποδεκτά τα κρυσταλλογραφικά μοντέλα που

έχουν προταθεί εδώ και χρόνια για τα υλικά [Bra56, Pre59], σύγχρονες μελέτες δείχνουν ότι οι συστάσεις τους μπορεί να ποικίλουν ανάλογα με τον τόπο προέλευσής τους, τις συνθήκες σχηματισμού τους ή το χημικό τους περιβάλλον με σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική δομή. Όπως όλες οι άργιλοι, ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκήτης εμφανίζονται συνήθως στη φύση με πολύ λεπτή κοκκομετρία και πολύπλοκη κρυσταλλικότητα. Αυτές οι παράμετροι καθιστούν δύσκολη την μελέτη τους με κρυσταλλογραφικές μεθόδους [Pos07, Pos08] με αποτέλεσμα πολλές λεπτομέρειες για την κρυσταλλική τους δομή να είναι μέχρι και σήμερα άγνωστες.

Τα τελευταία χρόνια, συστηματικές μελέτες δονητικής φασματοσκοπίας [McK02, Gio07, Chry09] έχουν δείξει ότι υπάρχει μια ομαλή-συνεχής μετάβαση από την δομή του τριοκταεδρικού σεπιόλιθου σε αυτή του διοκταεδρικού παλυγορσκήτη, που καθορίζεται από την μεταβαλλόμενη σύσταση της οκταεδρικής στιβάδας των υλικών σε κατιόντα. Το 2011 προτάθηκαν δύο πολυσωματικά μοντέλα για να εξηγήσουν την συνέχεια της μετάβασης: $y\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ ή $y'\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y')[x'\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x')\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$, όπου $x=x'$ και $y'=y/(2-y)$ [Sta11]. Αυτά τα μοντέλα στηρίχτηκαν σε δοκίμια που οριοθετούνται ως προς το τριοκταεδρικό ($0 < y'=y/(2-y) < 0.33$) και το διοκταεδρικό τους ($0 < x=x' < 0.7$) ποσοστό, καθώς μέχρι σήμερα τα υλικά για τα οποία έχουν προσδιοριστεί τα y και x , μέσω μετρήσεων XRD [Sta11] και NIR [Chry09], εμπίπτουν σε αυτά τα όρια. Σημειώνεται ότι η ύπαρξη τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη που θεωρητικά περιγράφεται από τον τύπο $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ [Bra40] δεν έχει μέχρι σήμερα επιβεβαιωθεί.

Η θερμοβαρυτική ανάλυση αποτελούσε πάντα ένα ξεχωριστό εργαλείο στη μελέτη των ένυδρων αργίλων της οικογένειας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη [Nag74, Rui96]. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να διακριθούν τα στάδια αφυδάτωσης των υλικών και να συσχετιστούν με τις μεταβολές στο κρυσταλλικό τους πλέγμα που παρατηρούνται κατά την θέρμανσή τους με άλλες μεθόδους. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται κυρίως τέσσερα στάδια απομάκρυνσης διαφόρων τύπων H_2O από τα υλικά, ωστόσο για πρώτη φορά σε αυτήν την εργασία επιχειρείται μια πιο διεξοδική μελέτη με παράλληλη χρήση τεχνικών TGA και δονητικής φασματοσκοπίας (IR). Στόχος αυτής της εργασίας, πέραν του δομικού χαρακτηρισμού των αργίλων, είναι επιπλέον να παρέχει τεχνικές λεπτομέρειες για τη συμπεριφορά των υλικών κατά την θέρμανση που θα μπορούν στη συνέχεια να επεκτείνουν τα όρια αξιοποίησης τους σε εφαρμογές.

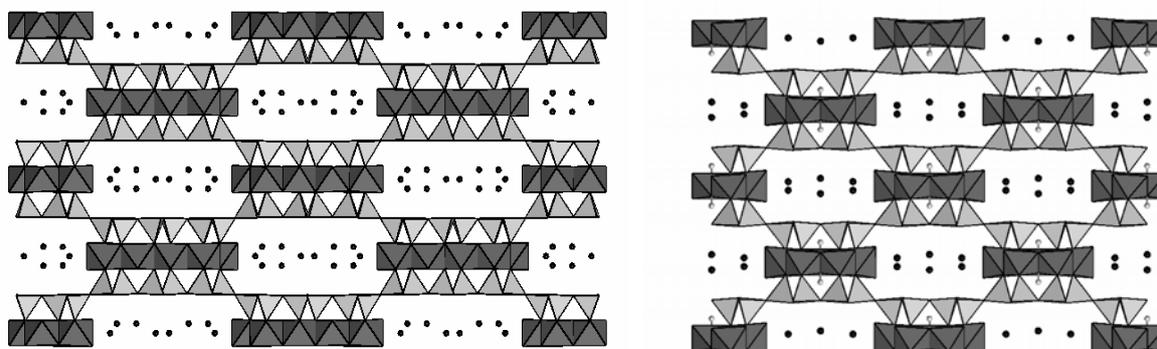
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Σεπίολιθος και Παλυγορσκήτης

1.1 Εισαγωγή

Ο σεπίολιθος και ο παλυγορσκήτης είναι φυσικά ανόργανα υλικά με ινώδη μορφολογία και ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών αργίλων τύπου 2:1, δηλαδή υλικά που το κρυσταλλικό τους πλέγμα περιγράφεται από την επαλληλία τριστρωματικών φύλλων στα οποία μία οκταεδρική στιβάδα βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικές [Sin89]. Σημαντικό στοιχείο της μορφολογίας των δύο ορυκτών είναι η ύπαρξη ενδοκρυσταλλικών σηράγγων λόγω της ασυνέχειας της οκταεδρικής στιβάδας που οφείλεται στην αναστροφή των τετραεδρικών στιβάδων ανά τρεις πυριτικές αλυσίδες στο σεπίολιθο και ανά δύο στον παλυγορσκήτη (Εικόνα 1.1). Συνεπώς, η δομή των δύο υλικών συνοψίζεται στην εμφάνιση εναλλασσόμενων σηράγγων και δοκίδων, κατά μήκος των ινών (c άξονας) κατά περιοδικό τρόπο [Pos07, Pos08], και καταδεικνύει ότι οι άργιλοι χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια [Ina90]. Οι σήραγγες έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν μόρια επιφανειακού και ζεολιθικού νερού και τα υλικά διακρίνονται για αυτό το λόγο για την μεγάλη προσροφητική τους ικανότητα και τις ρεολογικές ιδιότητές τους.

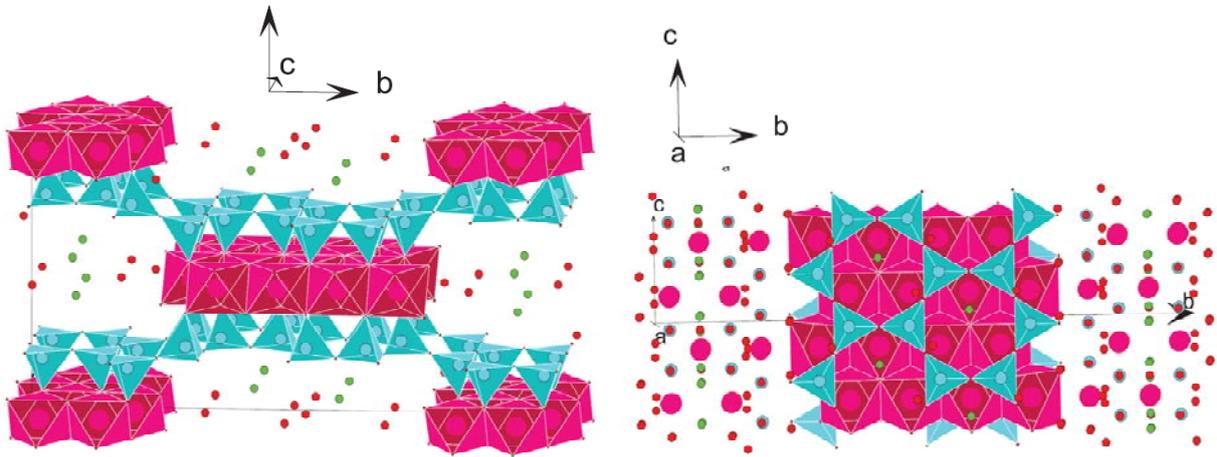
Η σημαντικότερη διαφορά στα υλικά της οικογένειας σεπίολιθου-παλυγορσκήτη έγκειται στην κυμαινόμενη σύσταση της οκταεδρικής στιβάδας. Όπως περιγράφεται πιο αναλυτικά και πιο κάτω, ο μεν σεπίολιθος θεωρείται καθαρά τριοκταεδρικός ενώ ο παλυγορσκήτης έχει διοκταεδρικό χαρακτήρα. Οι σήραγγες έχουν διαφορετικές διαστάσεις στις δύο δομές. Ωστόσο τα υλικά κατατάσσονται στην ίδια οικογένεια αργίλων και διαφοροποιούνται από τους κοινούς σμεκτίτες επειδή δεν διογκώνονται, λόγω των ομοιοπολικών δεσμών Si-O-Si μεταξύ των γειτονικών τετραέδρων SiO₄ που συγκρατούν τις δοκίδες σε περιοδική διάταξη.



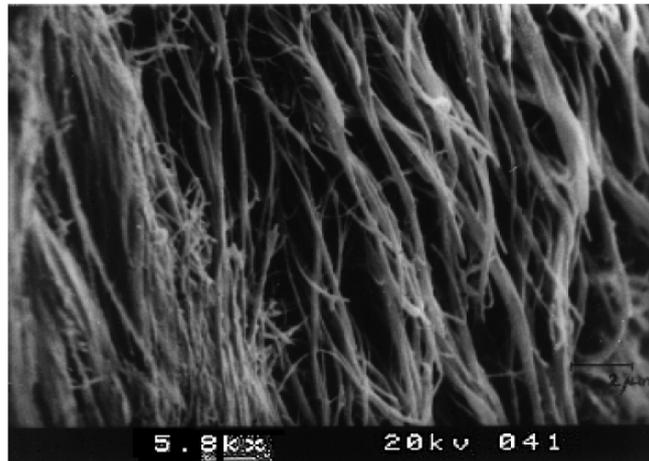
Εικόνα 1.1 Οι κρυσταλλικές δομές του σεπίολιθου (**αριστερά**) και του παλυγορσκήτη (**δεξιά**), κατά τον άξονα c, σε συνθήκες RT. [Pos07, Pos08]

1.2 Σεπιόλιθος

Ο γενικός τύπος του σεπιόλιθου είναι $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ (half-unit cell) [Brau56]. Περιγράφεται από ορθορομβική συμμετρία (Εικόνα 1.2) και έχει χαρακτηριστική ινώδη μορφή (Εικόνα 1.3). Η οκταεδρική στιβάδα καταλαμβάνεται από κατιόντα Mg και για αυτό το λόγο ο σεπιόλιθος θεωρείται καθαρά τριοκταεδρικός.



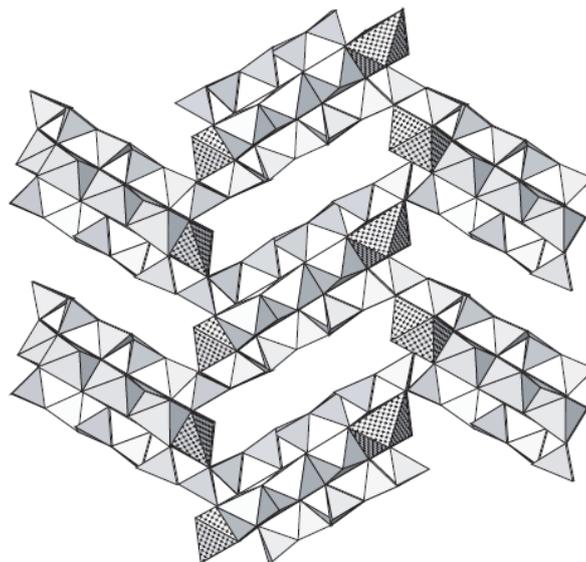
Εικόνα 1.2 Σχηματική απεικόνιση μιας κυψελίδας $1 \times 1 \times 2$ τριοκταεδρικού σεπιόλιθου (**αριστερά**) και η αντίστοιχη εικόνα του επιπέδου (b-c) (**δεξιά**). Στον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο κάθε οκτάεδρο έχει ένα ιόν Mg^{2+} στο κέντρο του. [Sán11]



Εικόνα 1.3 Εικόνα SEM σεπιόλιθου (Vicalvaro, Spain). [Gal96]

Στην εργασία των Post et al. [Pos07] επιβεβαιώνεται το γενικά αποδεκτό μοντέλο για τη δομή του σεπιόλιθου που προτάθηκε αρχικά από τους Brauner και Preisinger [Brau56]. Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει τρεις διαφορετικούς τύπους νερού: (α) μόρια

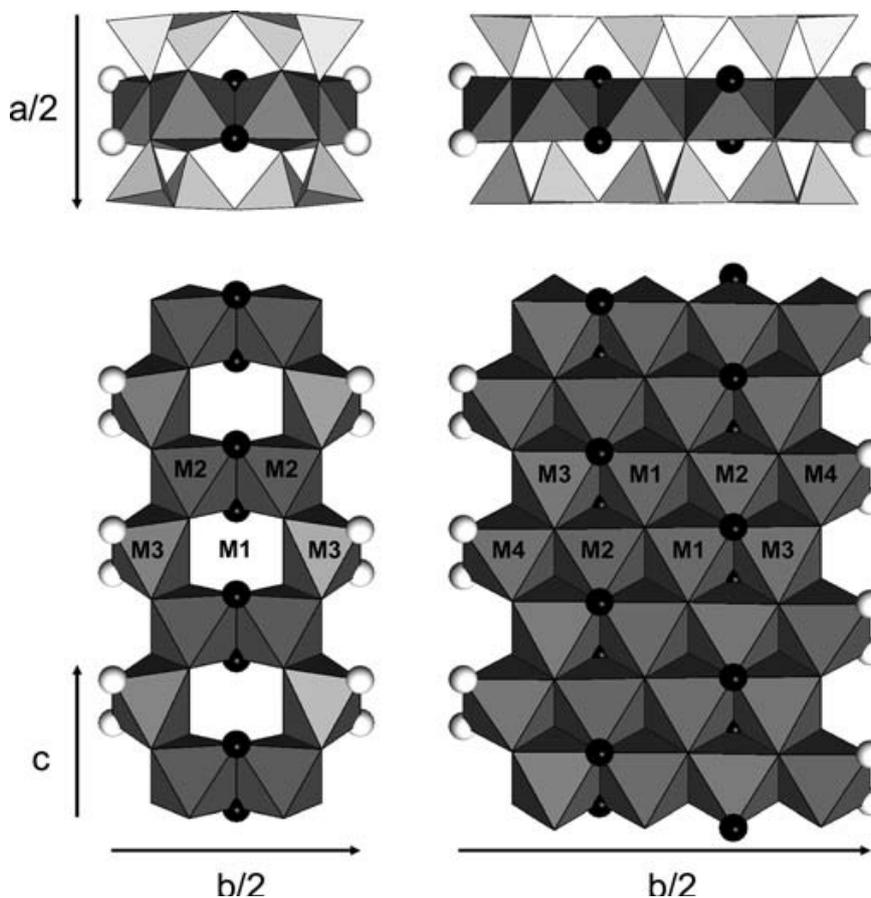
ζεολιθικού H_2O στις σήραγγες, (β) δέσμια «κρυσταλλικά» μόρια OH_2 που συμπληρώνουν την σύνταξη των ατόμων Mg στις ακμές των οκταεδρικών στιβάδων, και (γ) ομάδες υδροξυλίου ($-OH$) συνδεδεμένες με μερικά από τα άτομα Mg. Στην ίδια εργασία γίνεται αναφορά σε προηγούμενες μελέτες της αφυδάτωσης του σεπιόλιθου με μεθόδους θερμοβαρτικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) [Pre59, Hay69, Nag74, Ser75, Lok85, Rui96, Wei02]. Όλες αυτές οι μελέτες συναινούν στην απομάκρυνση του ζεολιθικού H_2O , παράλληλα με την απομάκρυνση του φυσιορροφημένου και χημιρροφημένου H_2O , με θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους ~ 140 °C. Συμφωνία υπάρχει επίσης και για την απομάκρυνση του κρυσταλλικού OH_2 σε δύο στάδια μεταξύ ~ 250 °C και ~ 600 °C, καθώς και την απώλεια των ομάδων $-OH$ σε θερμοκρασίες άνω των ~ 800 °C. Ο Preisinger [Pre59, Pre63] πρότεινε ότι η απώλεια του κρυσταλλικού OH_2 επιφέρει μια αλλαγή φάσης κατά την διάρκεια της οποίας η δομή αναδιπλώνεται με την περιστροφή των φυλλοπυριτικών στιβάδων γύρω από τον άξονα που χαρακτηρίζει τους δεσμούς Si-O-Si μέσω των οποίων συγκρατούνται οι δοκίδες στις ακμές τους (Εικόνα 1.4). Οι Rautureau και Mifsud [Rau77] επιβεβαίωσαν με υψηλής ευκρίνειας εικόνες TEM την ύπαρξη της αναδιπλωμένης άνυδρης δομής του σεπιόλιθου. Οι Nagata et al. [Nag74] με βάση αποτελέσματα μετρήσεων TGA και περίθλασης ακτίνων X υπέθεσαν την ύπαρξη δύο διακριτών φάσεων άνυδρου σεπιόλιθου που ανταποκρίνονται στην απώλεια του πρώτου και του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 ανά Mg^{2+} αντίστοιχα. Ο Post [Pos07] επιβεβαίωσε το μοντέλο της αναδιπλωμένης δομής του σεπιόλιθου του Preisinger [Pre59], καθώς και την ύπαρξη των δύο άνυδρων φάσεων, με μετρήσεις σύνχροτρον XRD στην θερμοκρασιακή περιοχή 670 - 925 °C.



Εικόνα 1.4 Η αναδιπλωμένη δομή του σεπιόλιθου κατά μήκος του άξονα c, όπως προκύπτει με την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 με εκλέπτυνση Rietveld. [Pos07]

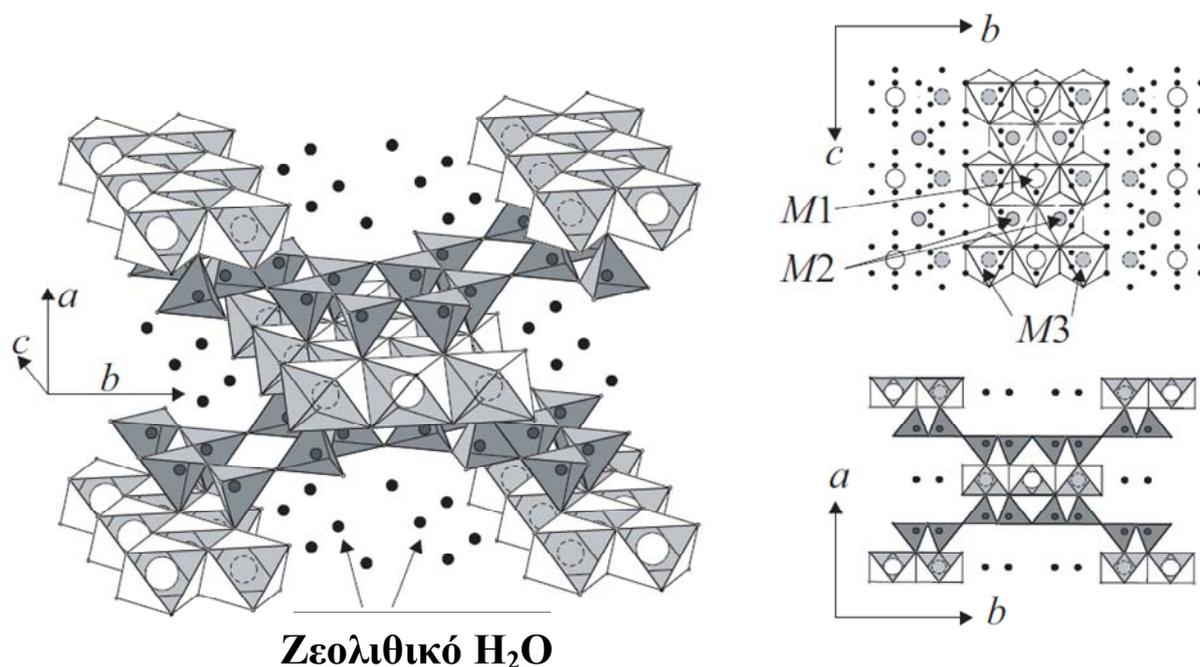
1.3 Παλυγορσκίτης

Η δομή του παλυγορσκίτη διαφέρει από αυτή του σεπίλιθου ως προς τις διαστάσεις της διατομής των δοκίδων και των σηράγγων καθώς η αναστροφή της τετραεδρικής στιβάδας γίνεται ανά δύο πυριτικές αλυσίδες και όχι ανά τρεις. Και ενώ ο σεπίλιθος είναι καθαρά ορθορομβικής συμμετρίας (με διατομή σήραγγος $3.7 \times 10.6 \text{ \AA}$, [Pos07]), ο παλυγορσκίτης μπορεί να είναι είτε ορθορομβικός είτε μονοκλινής [Chr69, Art94, Giu04] (με διατομή σήραγγος $3.7 \times 6.0 \text{ \AA}$, [Pos08]). Επίσης ο παλυγορσκίτης εμφανίζεται με μεικτό τριοκταεδρικό-διοκταεδρικό χαρακτήρα [Pqa87, Gal99] και ινώδη δομή. Ενώ αρχικά είχε θεωρηθεί ότι τόσο ο σεπίλιθος όσο και ο παλυγορσκίτης είναι μαγνησιούχοι και τριοκταεδρικοί [Bra40, Brau56], αργότερα διαπιστώθηκε ότι ο παλυγορσκίτης είναι κυρίως διοκταεδρικός [Dri66, Dri71, Ser77, Gün92]. Οι Suárez και García-Romero [Suá07] μελέτησαν πρώτες την επίδραση των κατιόντων της οκταεδρικής στιβάδας στις διαστάσεις των σηράγγων του παλυγορσκίτη.



Εικόνα 1.5 Πάνω: η δομή 2:1 των δοκίδων του διοκταεδρικού παλυγορσκίτη (αριστερά) και του τριοκταεδρικού σεπίλιθου (δεξιά). Κάτω: οι αντίστοιχες οκταεδρικές στιβάδες των δύο. Οι ανοιχτόχρωμες σφαίρες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά OH_2 που τερματίζουν τις οκταεδρικές στιβάδες, ενώ οι σκουρόχρωμες υποδεικνύουν τις δομικές ομάδες $-\text{OH}$. [Sta11]

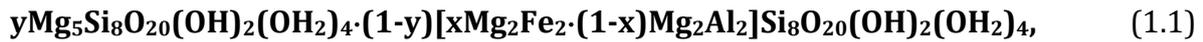
Όπως προαναφέρθηκε, όλες οι θέσεις κατιόντων M1, M2, M3 και M4 της οκταεδρικής στιβάδας στον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο καταλαμβάνονται αποκλειστικά από τα δισθενή ιόντα του Mg (Εικόνα 1.5). Κατά την βιβλιογραφία, στον διοκταεδρικό παλυγορσκίτη (Εικόνες 1.5 και 1.6) οι θέσεις M1 είναι κενές, οι M2 καταλαμβάνονται από Mg που μπορεί να αντικαθίσταται σε μεταβλητό ποσοστό από τρισθενή ιόντα Al και Fe, ενώ οι θέσεις M3 καταλαμβάνονται αποκλειστικά και μόνο από ιόντα Mg [Suά06]. Επισημαίνεται ότι ενώ η ύπαρξη τριοκταεδρικού παλυγορσκίτη (με τύπο $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4$, [Bra40]), με τις θέσεις M1, M2 και M3 να καταλαμβάνονται μόνο από Mg^{2+} , είναι θεωρητικά δυνατή, μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί τέτοιο δείγμα.



Εικόνα 1.6 Τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής του παλυγορσκίτη (αριστερά) και οι προβολές στα επίπεδα (b-c) και (a-b) (δεξιά). [Suά07]

Η μεταβλητή περιεκτικότητα του πολυγορσκίτη σε ιόντα Mg, Al και Fe έχει μελετηθεί με αρκετές τεχνικές. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πολλές τέτοιες μελέτες κυρίως με τεχνικές χημικής ανάλυσης [Gal99], XRD και σύγχροτον XRD [Dri71, Art94, Chi03, Pos08], περίθλαση νετρονίων [Giu04] και φασματοσκοπικές τεχνικές [Gio06, Gio07, Chry09]. Οι Christ et al. [Chr69] και Chisholm [Chis92] παρατήρησαν σε δείγματα την παράλληλη ύπαρξη μονοκλινούς και ορθορομβικής φάσης. Και τελευταία οι έρευνες [Gar10, Sta11] επικεντρώνονται αρκετά σε προσπάθειες αποσαφήνισης της μετάβασης από διοκταεδρικό παλυγορσκίτη σε τριοκταεδρικό σεπιόλιθο (ή και αντίστροφα).

Οι Stathorouli et al. [Sta11] μελέτησαν μια σειρά από παλυγορσκίτες πλούσιους σε τριοκταεδρικό χαρακτήρα και πρότειναν την κατάταξη των παλυγορσκίτων ως μελών μιας πολυσωματικής σειράς που θα μπορούσε να περιγραφεί είτε ως:



είτε ως:

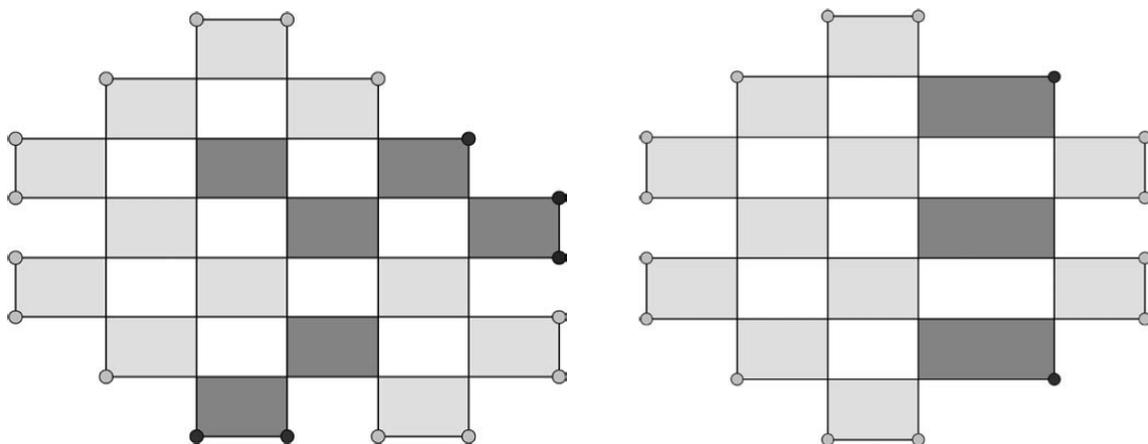


όπου $x = x'$ και $y' = y/(2-y)$.

Σε ότι αφορά τα στάδια απομάκρυνσης των H_2O , OH_2 και $-\text{OH}$ στον παλυγορσκήτη, όπως και στον σεπιόλιθο που περιγράφηκε πιο πριν, έχουμε την απομάκρυνση του ζεολιθικού H_2O περί τους 150°C και την απώλεια του κρυσταλλικού OH_2 σε δύο στάδια: ένα στους $200\text{-}260^\circ\text{C}$ και ένα στους $300\text{-}450^\circ\text{C}$. Περί τους 550°C (με έκθεση στον αέρα) εμφανίζεται η διπλωμένη δομή. Επίσης, στους 740°C περίπου έχουμε τον σχηματισμό β-χαλαζία και πάνω από τους 780°C αναφέρεται ο ταυτόχρονος σχηματισμός κριστοβαλίτη και κλινοενστατίτη. [Pos08]

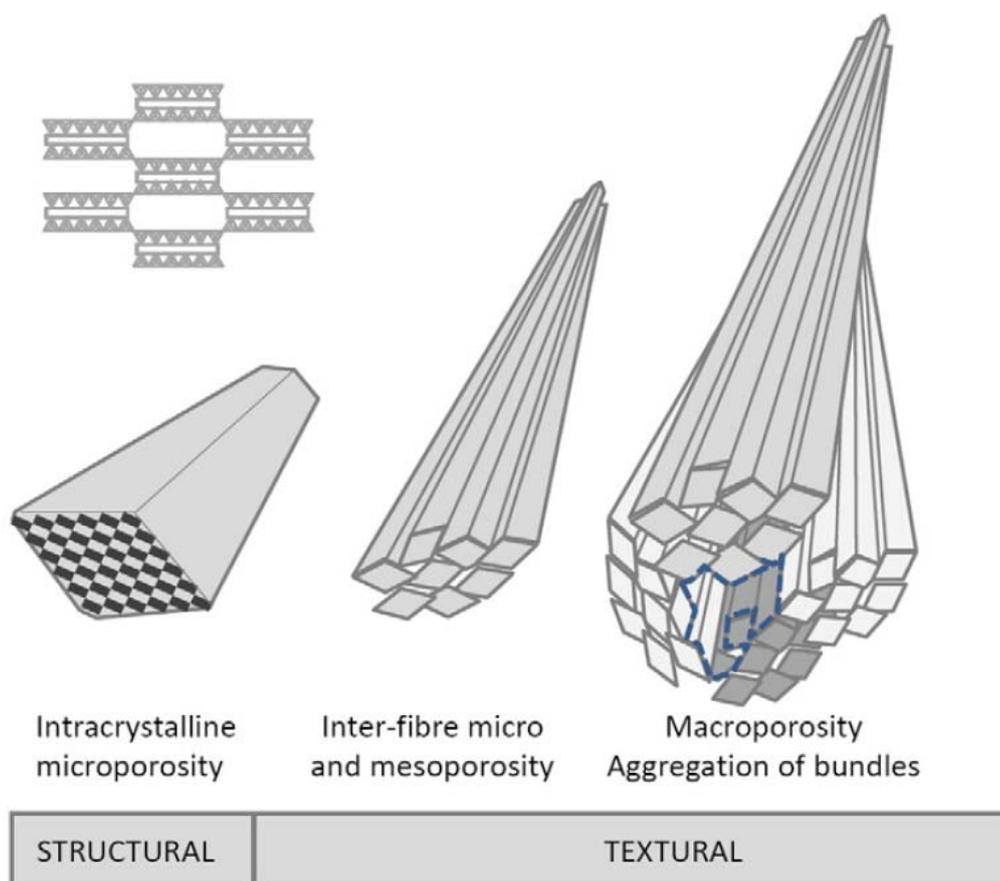
1.4 Πορώδες σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη

Το δίπλωμα (folding) των δομών του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη με την πρώτη αφαίρεση κρυσταλλικού OH_2 επιφέρει αλλαγή στο μέγεθος και στο σχήμα των σηράγγων και τον σχηματισμό μιας ημι-άνυδρης φάσης [Rau77] (Εικόνα 1.4). Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με τα πολυσώματα παλυγορσκήτη-σεπιόλιθου (Εικόνα 1.7) [Chry09, Sta11, Suá11] οδήγησε τις Suárez and García-Romero [Suá12] στην μελέτη μιας σειράς σεπιολιθικών δειγμάτων με τεχνικές XRD, SEM, TEM και κύκλων απορρόφησης-εκρόφησης N_2 προκειμένου να ελέγξουν τα 'κενά' που σχηματίζονται στο εσωτερικό των δομών.



Εικόνα 1.7 Πολυσωματικό μοντέλο μαγνησιούχου παλυγορσκήτη σε ποσοστό 35% αποτελούμενο από δοκίδες διοκταεδρικού παλυγορσκήτη (ανοιχτό γκρι χρώμα) κατά τον άξονα b , όπου δοκίδες τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη (σκούρο γκρι χρώμα) (αριστερά), και δοκίδες τριοκταεδρικού σεπιόλιθου (σκούρο γκρι χρώμα) (δεξιά), παρεμβάλλονται στο εσωτερικό του πλέγματος. [Sta11]

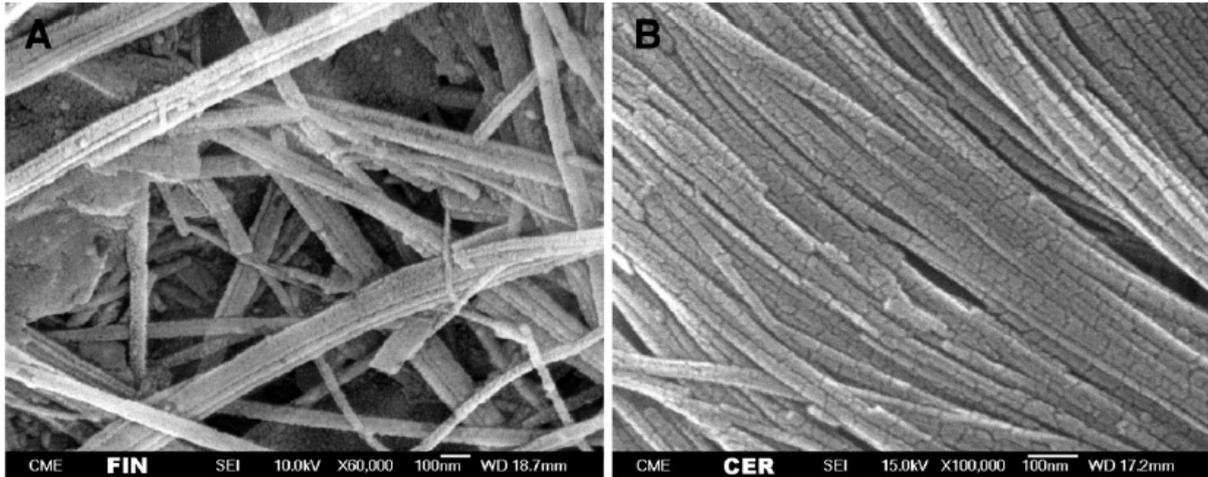
Οι Suárez and García-Romero, σε αυτήν την εργασία συνοψίζουν τις παρατηρήσεις τους για το πορώδες σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη. Πιο συγκεκριμένα καταλήγουν στο ότι υπάρχει μεγάλη μεταβλητότητα στις επιφανειακές ιδιότητες των φυσικών σεπιολίθων, η οποία δεν μπορεί να συνδέεται με την πιθανή παρουσία ατελειών στα υλικά, αλλά με χαρακτηριστικά της δομής και την υφής των υλικών. Αναφέρουν ότι υπάρχουν δύο τύποι μικρο-πορώδους: το δομικό (δηλ. η ύπαρξη των σηράγγων), και εκείνο μεταξύ των ινών. Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες κάθε σεπιόλιθου είναι το αποτέλεσμα του αθροίσματος του ενδοκρυσταλλικού και του δομικού μικρο-πορώδους και του πορώδους της υφής (μικρο-πορώδες μεταξύ των ινών και μεσοπορώδες). Σαν συνέπεια, υπάρχει μια ιεραρχική κατανομή του μεγέθους των πόρων, που διαφέρει για κάθε σεπιόλιθο (βλ. Εικόνα 1.8).



Εικόνα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση της ιεραρχικής κατανομής των πόρων στο σεπιόλιθο, από το ενδοκρυσταλλικό και δομικό μικροπορώδες, έως το μεσοπορώδες υφής που οφείλεται στη συνάθροιση δεσμίδων ινών. [Suá12]

Στην εικόνα 1.9 που ακολουθεί απεικονίζονται εικόνες SEM δύο διαφορετικών σεπιολίθων με διαφορετικό πορώδες. Ο ένας από αυτούς έχει πολύ διαχωρισμένες ίνες, αφού καθώς συναθροίζονται τα κενά που σχηματίζονται ανάμεσά τους είναι μεγάλα, και άρα 'ανοιχτό' πορώδες. Αντίθετα, ο δεύτερος σεπιόλιθος έχει παράλληλα διατε-

ταγμένες ίνες με ένα μεταξύ των ινών μικροπορώδες (μικρότεροι κενοί χώροι ανάμεσα στις ίνες). Οι διαφορές στα δύο αυτά δείγματα δείχνουν την σχέση μεταξύ μικροπορώδους και υφής των επιφανειών.



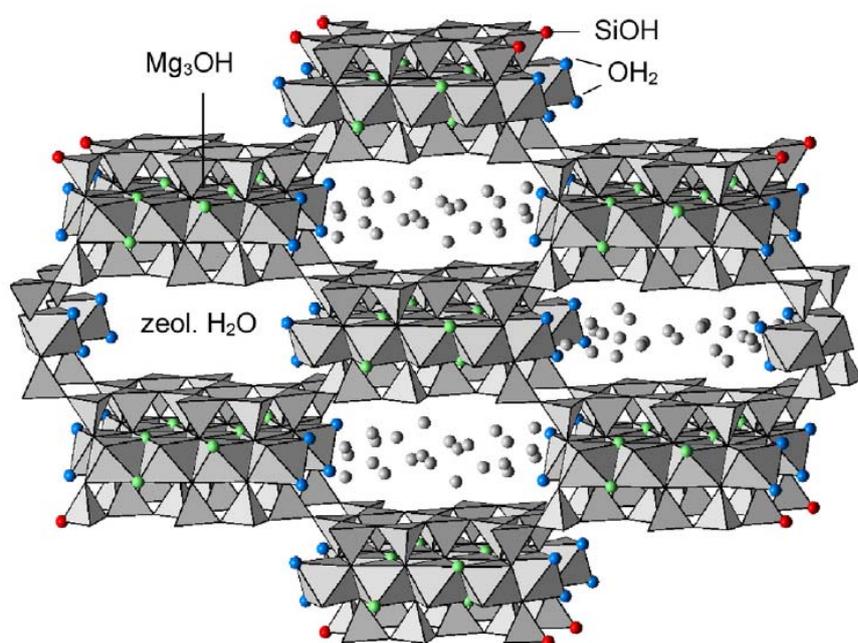
Εικόνα 1.9 Δύο διαφορετικά σεπιολιθικά δείγματα με διαφορετικό πορώδες το οποίο σχετίζεται με την διάταξη των κρυστάλλων. Ανοιχτό πορώδες χωρίς μικροπορώδες υφής (αριστερά), και κλειστό πορώδες με πορώδες υφής μεταξύ των ινών (δεξιά). [Suά12]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TGA) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

2.1 Εισαγωγή

Οι τεχνικές θερμοβαρυντικής ανάλυσης (TGA) καταγράφουν την απώλεια μάζας ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου υπό συνθήκες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας, και έχουν συνεισφέρει σημαντικά ως σήμερα στην κατανόηση των σταδίων αφυδάτωσης της οικογένειας των αργίλων σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη [Nag74, Kiy89, Fro03, Gio07, Fro13, Kok13]. Επίσης, η φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί ένα βασικό εργαλείο μελέτης των δομικών χαρακτηριστικών των φυλλοπυριτικών υλικών [Far74, Rus94]. Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 1, ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκήτης είναι υλικά που περιέχουν στη δομή τους νερό και υδροξύλια. Στην εικόνα 2.1 απεικονίζονται διευκρινιστικά οι ομάδες μορίων H_2O , OH_2 και OH στον σεπιόλιθο (παρόμοια είναι η εικόνα και στον παλυγορσκήτη). Συνεπώς, γίνεται αντιληπτός ο ρόλος της φασματοσκοπίας υπερύθρου στον χαρακτηρισμό αυτής της οικογένειας υλικών από πολύ νωρίς [Can68, Hay69, Ahl75, Ser75], και φυσικά η σημασία της μέχρι και σήμερα [Fro01, McK02, Gio06, Pos07b, Gio07, Chry09, Buk13]. Σε αυτή την εργασία, γίνεται χρήση των τεχνικών TGA σε συνδυασμό με μη-παρεμβατικές δονητικές φασματοσκοπικές τεχνικές (ATR και NIR), με στόχο τον σαφέστερο διαχωρισμό των υλικών της ομάδας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη και την συμβολή στην κατάταξη ορυκτών με ενδιάμεση σύσταση.



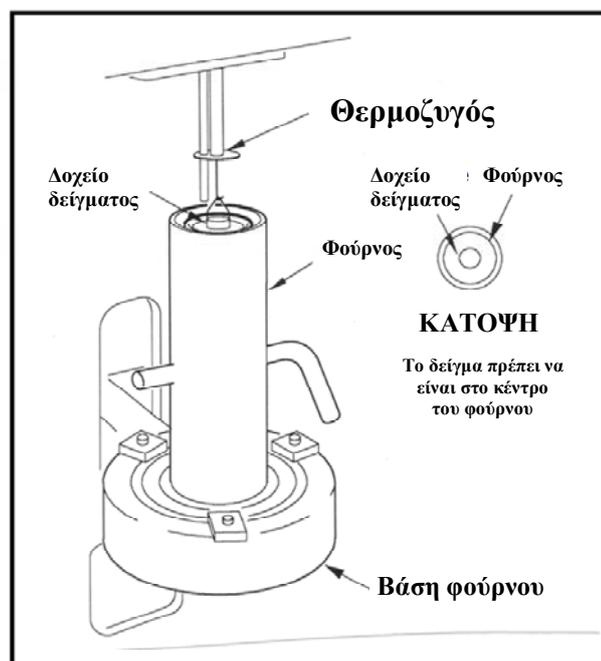
Εικόνα 2.1
Οι ομάδες H_2O , OH_2
και $-OH$ στον
σεπιόλιθο. [Buk13]

2.2 Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυντική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι η τεχνική με την οποία μετράται η ποσότητα και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου σε συνθήκες ελεγχόμενης ατμόσφαιρας. Η συσκευή TGA που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία είναι το μοντέλο Q500 της TA Instruments. Περιγραφικά, τα βασικά στοιχεία ενός τέτοιου συστήματος είναι τα ακόλουθα:

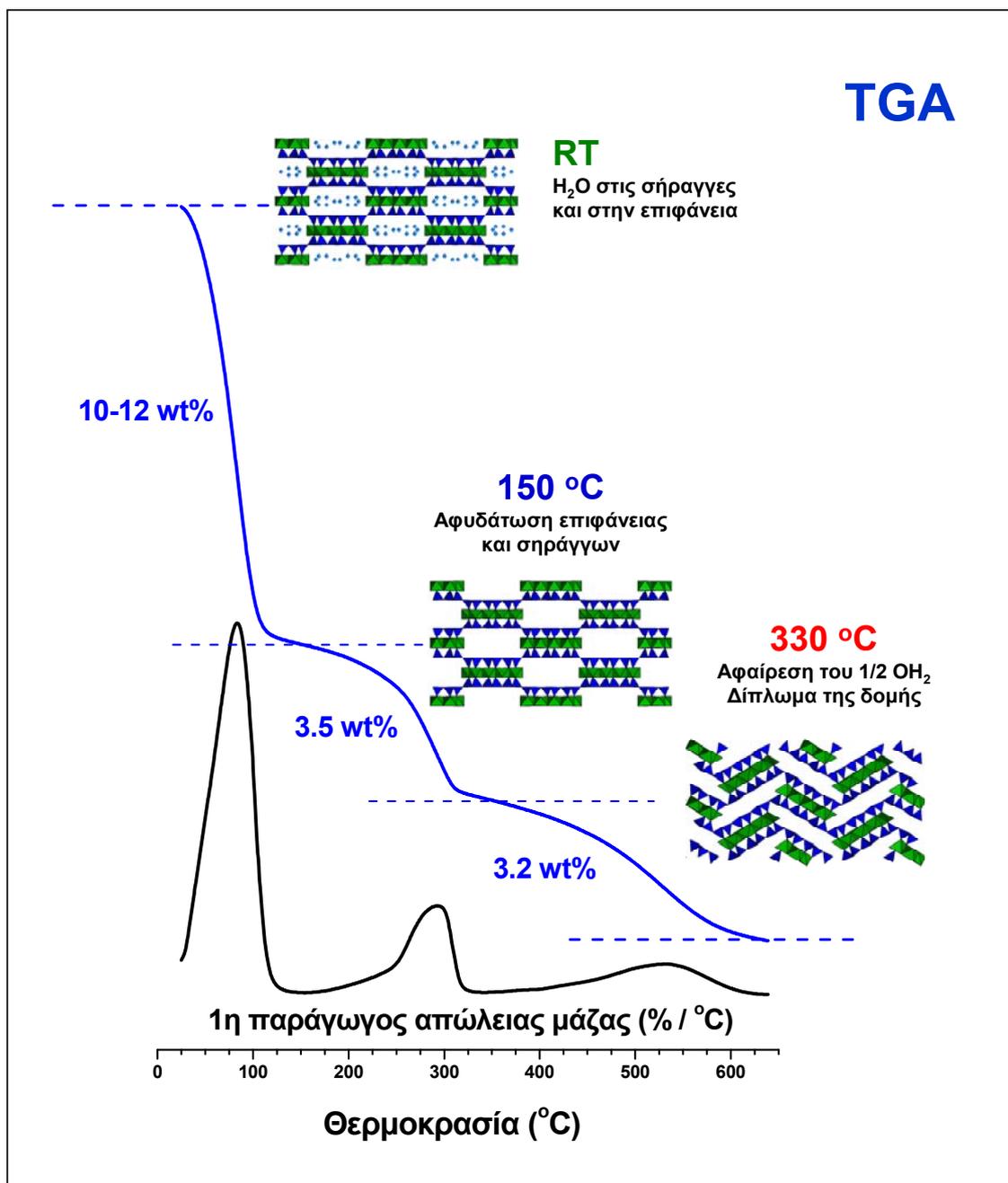
1. Ο θερμοζυγός Platinel II της Engelhard Industries, ο οποίος αποδίδει με μεγάλη ακρίβεια (0.1 μg) τις τιμές της μάζας του δείγματος.
2. Μια πλατφόρμα για το δείγμα, μέσω της οποίας το δείγμα που τοποθετείται σε ένα μικρό πλατινένιο υποδοχέα ανεβαίνει στο ζυγό.
3. Τον φούρνο, στον οποίο ελέγχεται η ατμόσφαιρα και η θερμοκρασία του δείγματος (5-1000 $^{\circ}\text{C}$ με ρυθμούς 0.1-100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).
4. Το σύστημα ηλεκτρονικού και μηχανολογικού εξοπλισμού.
5. Το σύστημα ψύξης.
6. Ρυθμιστές ροής αερίου μέσω των οποίων διοχετεύονται τα αέρια, συνήθως N_2 ή O_2 , που συνοδεύουν τις αντιδράσεις αποσύνθεσης του δείγματος στο φούρνο (έως 200 mL/min).

Στην εικόνα 2.2 που ακολουθεί απεικονίζονται τα εξαρτήματα του θερμοζυγού και του φούρνου της συσκευής Q500. Τα περισσότερα πειράματα έγιναν υπό σταθερή ροή αερίου αζώτου καθαρότητας 99.999% στο δείγμα (60 mL/min) στο χώρο του θερμοζυγού, σε δείγματα αργίλων αρχικής μάζας περίπου 12-15 mg υπό την μορφή σκόνης (μέγεθος κόκκων <250 μm) που είχαν εξισορροπηθεί προηγουμένως σε ξηραντήρα σε συνθήκες δωματίου για τον έλεγχο της αρχικής τους υγρασίας.



Εικόνα 2.2 Το σύστημα θερμοζυγού-φούρνου της συσκευής Q500. [QTGA06]

Επίσης τα περισσότερα από τα πειράματα με σταθερό ρυθμό θέρμανσης πραγματοποιήθηκαν στο εύρος 0.5-20 °C/min. Η 1^η παράγωγος των διαγραμμάτων της απώλειας μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας που προκύπτουν από αυτά τα πειράματα χρησιμοποιείται για τον σαφέστερο διαχωρισμό των σταδίων αποσύνθεσης του υλικού κατά τη θέρμανσή του. Παραδειγματικά, στην εικόνα 2.3 απεικονίζεται η πρόοδος της αφυδάτωσης δείγματος σεπιόλιθου (SepSp1) με την επιβολή ενός προγράμματος TGA με σταθερό ρυθμό θέρμανσης (5 °C/min). Περισσότερες λεπτομέρειες και ειδικά σχήματα θέρμανσης παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια.



Εικόνα 2.3 Η αφυδάτωση του σεπιόλιθου μέχρι και το στάδιο απομάκρυνσης του κρυσταλλικού OH₂, με την επιβολή προγράμματος θέρμανσης 5 °C/min (TGA).

2.3 Μη παρεμβατικές τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR)

2.3.1 Γενική θεωρία

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) βασίζεται στην μέτρηση του φάσματος απορρόφησης του υπερύθρου φωτός από κάποιο μέσο. Αν $T(\nu) = I_t/I_0$ η διαπερατότητα του υλικού (όπου I_t η ένταση της διαδιδόμενης δέσμης και I_0 της προσπίπτουσας) τότε η απορρόφηση ορίζεται από την σχέση $A(\nu) = -\log T$ (όπου ν η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός στο δείγμα). Η απορρόφηση $A(\nu)$ συνδέεται με τη συγκέντρωση των ταλαντωτών (c) μέσω της σχέσης **Beer-Lambert**:

$$A(\nu) = \varepsilon(\nu)b(c) \quad (2.1)$$

όπου $\varepsilon(\nu)$ ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και b το πάχος του δείγματος. Αυτή η απορρόφηση οφείλεται στον συντονισμό των μοριακών ταλαντώσεων και περιστροφών, οι οποίες έχουν ιδιοσυχνότητες στην περιοχή του υπερύθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Σε κβαντικό επίπεδο, η επίλυση της εξίσωσης Schrodinger αποδίδει σειρά από καθορισμένες ενεργειακές στάθμες με ενέργεια:

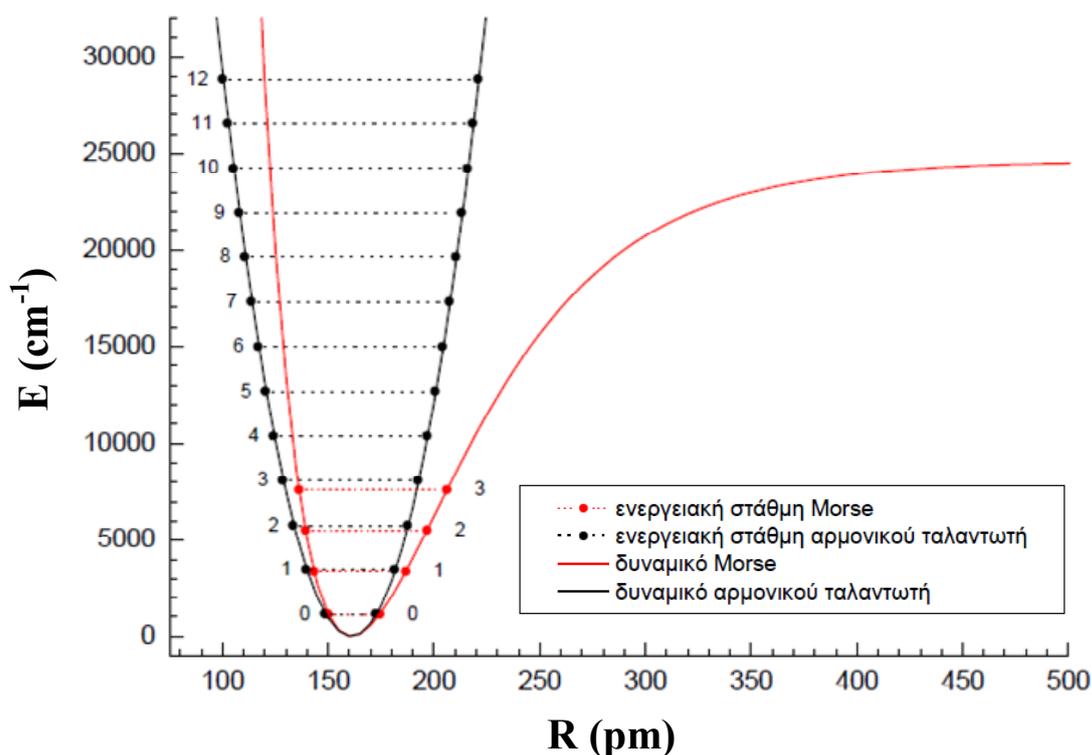
$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2)$$

όπου h η σταθερά του Planck, n ο δονητικός κβαντικός αριθμός με τιμές $n=0,1,2,3,\dots$ κλπ, μ η ανηγμένη μάζα του μορίου και ν η ιδιοσυχνότητα δόνησης.

Για την απορρόφηση ακτινοβολίας στον αρμονικό κβαντικό ταλαντωτή δύο είναι οι συνθήκες που πρέπει να ισχύουν (κανόνες επιλογής). Σύμφωνα με τον πρώτο κανόνα επιλογής, μόνο μεταβάσεις που χαρακτηρίζονται από $\Delta n = \pm 1$ είναι επιτρεπτές. Ο κανόνας αυτός αίρεται λόγω της αναρμονικότητας που εμφανίζεται στην πιο ρεαλιστική προσέγγιση των ταλαντωτών. Στον αναρμονικό ταλαντωτή (Εικόνα 2.4) οι ενεργειακές στάθμες παύουν να ισαπέχουν και η ενέργειά τους περιγράφεται από την εξίσωση:

$$E = h\nu \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - X_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

όπου X_e ο συντελεστής αναρμονικότητας που είναι μια χαρακτηριστική σταθερά του μορίου που ταλαντώνεται. Επομένως, αφού στον αναρμονικό κβαντικό ταλαντωτή παύει να ισχύει ο κανόνας επιλογής $\Delta n = \pm 1$, μπορούμε να έχουμε απορρόφηση ενέργειας σε μεταβάσεις $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ κλπ. (δηλ. έχουμε την ενεργότητα υπερτόνων).



Εικόνα 2.4 Δυναμικό αρμονικού και αναρμονικού ταλαντωτή (δυναμικό Morse) και οι αντίστοιχες ενεργειακές τους στάθμες. Η σχετική απόσταση των ενεργειακών σταθμών μειώνεται προοδευτικά με την αύξηση του κβαντικού αριθμού n .

Σύμφωνα με τον δεύτερο κανόνα επιλογής, μια κανονική ταλάντωση j για να είναι ενεργή στο υπέρυθρο πρέπει να συνοδεύεται από μια αλλαγή στην (μόνιμη) μοριακή διπολική ροπή μ κατά την διάρκεια της ταλάντωσης :

$$\mu_j = \mu_o + \left(\frac{\delta\mu}{\delta q_j} \right) q_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2\mu}{\delta q_j^2} \right) q_j^2 + \dots \quad (2.4)$$

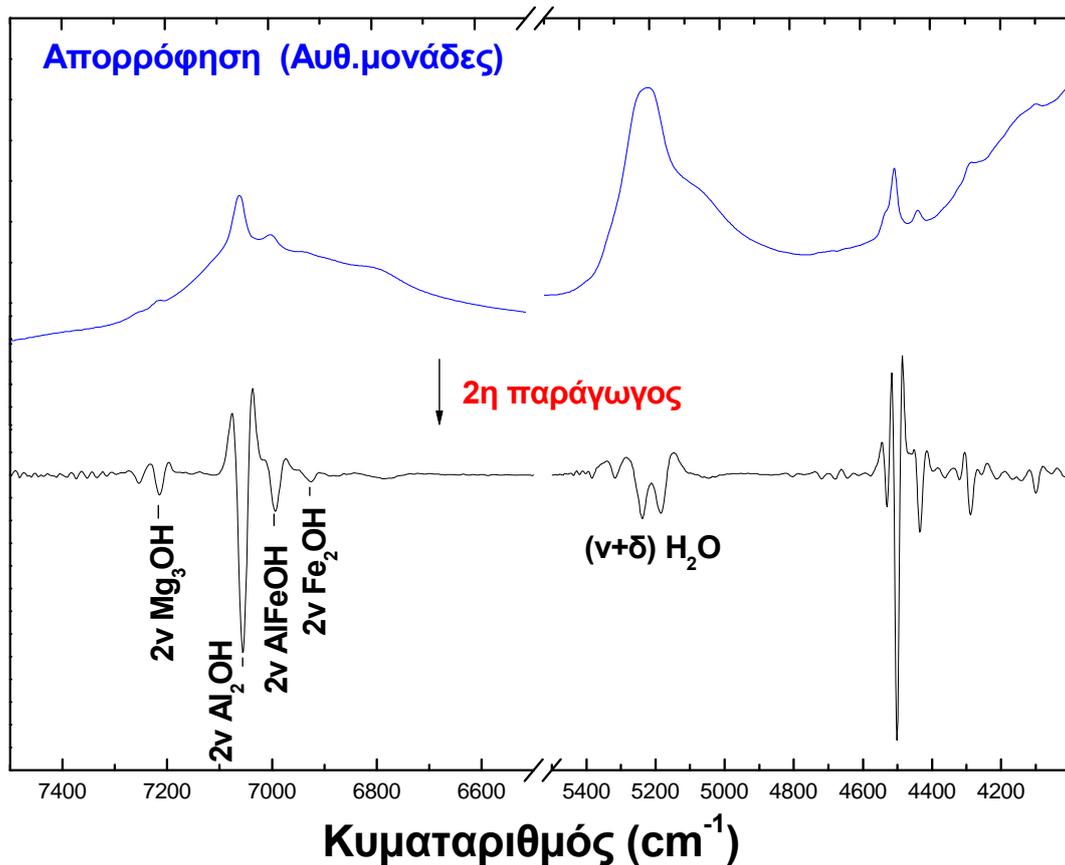
όπου μ_o η διπολική ροπή στην κατάσταση ισορροπίας και q η κανονική συνιστώσα που περιγράφει την κίνηση των ατόμων κατά την διάρκεια της ταλάντωσης. Ισχύει δε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η παράγωγος της διπολικής ροπής ως προς την μετατόπιση τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ταινίας απορρόφησης. [Gau03]

Κατ' αντιστοιχία με την κατεύθυνση της ταλαντωτικής κίνησης μπορούμε να διακρίνουμε τις ταλαντώσεις σε ταλαντώσεις έκτασης (stretching vibrations) όπου έχουμε αλλαγή στο μήκος των δεσμών μεταξύ των ατόμων, και σε ταλαντώσεις παραμόρφωσης (deformation vibrations) όπου έχουμε αλλαγές στις γωνίες που σχηματίζουν οι δεσμοί. Οι ταλαντώσεις παραμόρφωσης μπορούν περαιτέρω να κατηγοριοποιηθούν σε κάμψεις (bending modes), στρέψεις (torsion modes) κλπ.

Επιπλέον κατηγοριοποίηση μπορούμε να έχουμε όσον αφορά την συμμετρία της ταλάντωσης (π.χ. συμμετρική, αντισυμμετρική, επίπεδη ή μη επίπεδη).

Η φασματική περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται σε τρεις υπο-περιοχές : (α) στο εγγύς-υπέρυθρο (Near-IR, NIR) στο εύρος $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ όπου παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και μεταπτώσεις μεγαλύτερης τάξης, (β) στο μέσο-υπέρυθρο (Mid-IR, MIR) στο εύρος $4000-400\text{ cm}^{-1}$, στο οποίο παρατηρούνται συνήθως θεμελιώδεις ταλαντώσεις και (γ) στο άπω υπέρυθρο (Far-IR, FIR) στο φασματικό εύρος από 400 έως 5 cm^{-1} , το οποίο καλύπτει τις ταλάντωσης φωνονίων μακράς έκτασης και τις θεμελιώδεις ταλαντώσεις που αφορούν βαριά άτομα ή χαρακτηρίζονται από ιοντικούς δεσμούς.

Ένα φάσμα IR απεικονίζει τυπικά την απορρόφηση $A(\nu)$ συναρτήσει της συχνότητας ν σε κυματαριθμούς (cm^{-1}). Τα χαρακτηριστικά ενός IR φάσματος, δηλ. ο αριθμός των ταινιών απορρόφησης, η ένταση αυτών των ταινιών και η μορφή τους, συνδέονται άμεσα με τη μοριακή δομή του μελετούμενου δείγματος.



Εικόνα 2.5 NIR φάσμα παλυγορσκίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η δεύτερη παράγωγος επιτρέπει την διάκριση των οξείων κορυφών, που ταυτίζονται με τις ταλαντώσεις των υδροξυλίων ($-\text{OH}$) στα μόρια, από τις πιο φαρδιές ταινίες του φάσματος που οφείλονται στο H_2O . (ν : δονήσεις έκτασης, δ : δονήσεις κάμψης).

Η δυσκολία στην αξιολόγηση ενός IR φάσματος έγκειται συχνά στην επικάλυψη των ανεξάρτητων ταινιών και την εμφάνιση πρόσθετων ταινιών, όπως για παράδειγμα είναι οι υπέρτονι και οι συνδυασμοί ταλαντώσεων, που μπορεί να οφείλονται στην αναρμονικότητα κάποιων ταλαντώσεων. Στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (NIR), όλες οι εμφανιζόμενες ταινίες είναι υπέρτονι και συνδυασμοί θεμελιωδών ταλαντώσεων, εκ των οποίων τουλάχιστον μία είναι θεμελιώδης υψηλής συχνότητας. Οι ταινίες στο NIR είναι πάντα πιο ασθενείς σε ένταση από τις αντίστοιχες θεμελιώδεις ταινίες που εμφανίζονται στο μέσο υπέρυθρο (MIR). Ωστόσο ο χαμηλός συντελεστής απορρόφησης στο NIR αποτελεί πλεονέκτημα όταν δεν είναι επιθυμητή η αραίωση του δείγματος. Τέλος, η επικάλυψη μεγάλου αριθμού ταινιών στο NIR που δυσκολεύει την ερμηνεία των φασμάτων αντιμετωπίζεται ικανοποιητικά με την παραγωγή των φασμάτων, σε 2^η παράγωγο, αφού έτσι διακρίνονται εύκολα οι οξείες ταινίες από τις πιο φαρδιές (Εικόνα 2.5).

2.3.2 Τεχνική Αποσβεννύμενης Ολικής Ανάκλασης (ATR, Attenuated Total Reflection)

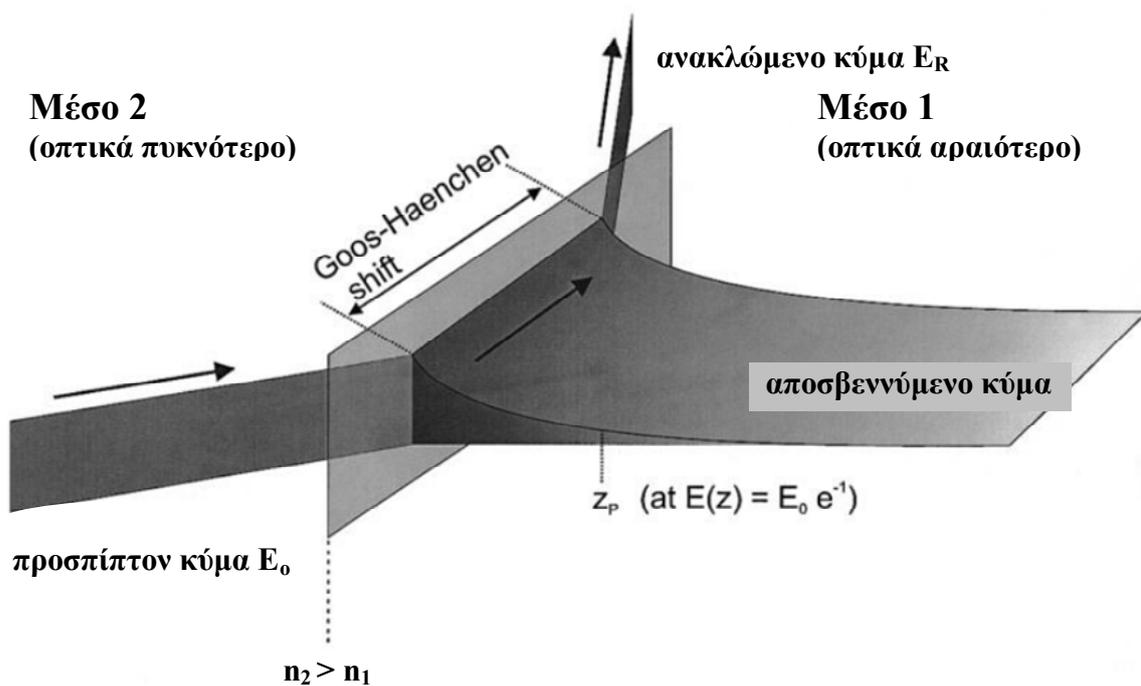
Η διάδοση μιας ακτίνας σε ένα οπτικά πυκνό μέσο με δείκτη διάθλασης n_2 υφίσταται ολική ανάκλαση στη διεπαφή με ένα οπτικά αραιότερο μέσο, όταν η γωνία πρόσπτωσης υπερβαίνει μια κρίσιμη γωνία a_c . Αφού υποστεί ολική ανάκλαση το ηλεκτρομαγνητικό κύμα διαδίδεται μέσω της οπτικής διεπιφάνειας και παράγει ένα αποσβεννύμενο πεδίο το οποίο διαπερνά το αραιότερο μέσο (Εικόνα 2.6).

Το αποσβεννύμενο πεδίο είναι ένα μη-εγκάρσιο κύμα κατά μήκος της οπτικής επιφάνειας, του οποίου το πλάτος μπορεί να εκφραστεί ως μια εκθετική συνάρτηση κατά μήκος του z-άξονα μέσα στο αραιό μέσο:

$$E_z = E_0 \exp\left(-z \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \sqrt{\sin^2 a - (n_1/n_2)^2}\right) \quad (2.5)$$

όπου E_z είναι το πλάτος του αποσβεννύμενου πεδίου σε απόσταση z , λ_0 το μήκος κύματος (στο κενό) της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Το μέγεθος z_p εκφράζει το βάθος διείσδυσης της δέσμης στο αραιό μέσο και ορίζεται ως το μήκος εκείνο στο οποίο το πλάτος της έντασης της δέσμης έχει ελαττωθεί κατά έναν παράγοντα $1/e$ του αρχικού πλάτους:

$$z_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 a - (n_1/n_2)^2}} \quad (2.6)$$



Εικόνα 2.6 Αναπαράσταση του αποσβεννύμενου πεδίου και της έντασής του (ATR).

Εάν το αραιό μέσο είναι απορροφητικό, το αποσβεννύμενο πεδίο θα απορροφηθεί εν μέρει και λιγότερη ένταση θα ανακλαστεί (ATR). Ένα φάσμα ATR είναι παρόμοιο με ένα συμβατικό φάσμα απορρόφησης εκτός από τις εντάσεις των ταινιών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Στα μεγαλύτερα μήκη κύματος η ακτινοβολία διεισδύει όλο πιο βαθιά στο δείγμα, με αποτέλεσμα την αλληλεπίδρασή της με μεγαλύτερα πάχη δείγματος.

Άλλες διαφορές μπορεί να οφείλονται σε φαινόμενα αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και του οπτικού κρυστάλλου. Μίας ή περισσοτέρων ανακλάσεων κρύσταλλοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Η μετρούμενη ανακλαστικότητα εξαρτάται από τον αριθμό των ανακλάσεων, καθώς και από την αποδοτικότητα της επαφής μεταξύ του δείγματος και της επιφάνειας του υποστρώματος.

Οι ATR κρύσταλλοι για το μέσο IR είναι φτιαγμένοι από υλικά υψηλού δείκτη διάθλασης που είναι ταυτόχρονα διαφανή σε μεγάλη φασματική περιοχή, π.χ. σεληνιούχο ψευδάργυρο, πυρίτιο, γερμάνιο ή διαμάντι. Ο σεληνιούχος ψευδάργυρος είναι σήμερα το πιο δημοφιλές υλικό για κρυστάλλους ATR. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του είναι η χαμηλή απορροφητικότητα του σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 10 μm . Σημαντικά μειονεκτήματά του είναι ότι χαράσσεται εύκολα και είναι επιπλέον τοξικός. [Gau03]

Το φωτόμετρο μέσου υπερύθρου που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία είναι τύπου μετασχηματισμού κατά Fourier (Bruker, μοντέλο Equinox 55). Η ακτινοβολία, μετά την διαμόρφωση της συχνότητάς της, κατευθύνεται στη διάταξη του ATR (εξάρτημα Dura

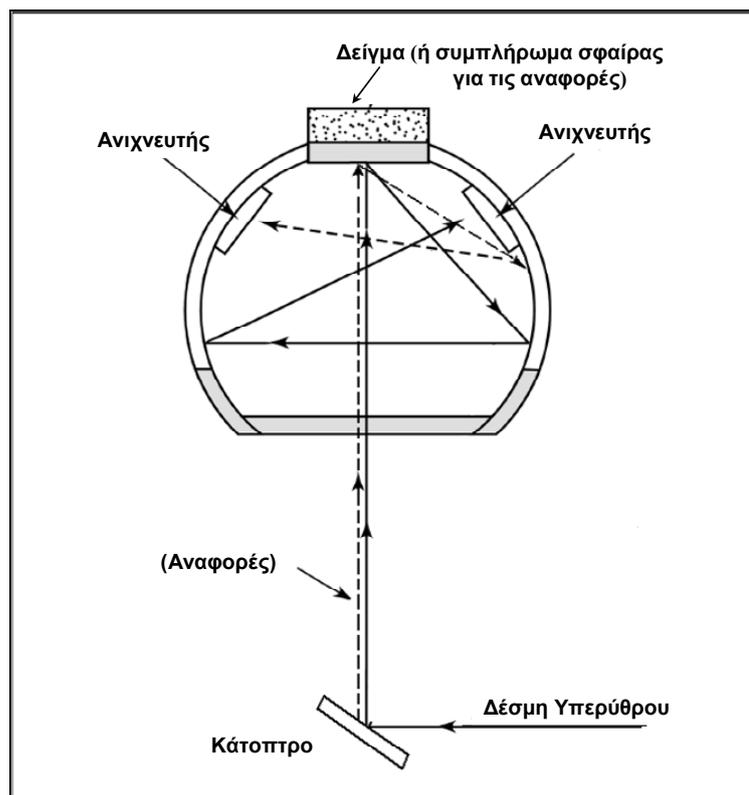
SamplIR II της SENSIR TECHNOLOGIES) η οποία είναι κατάλληλη για μετρήσεις τόσο στερεών όσο και υγρών δειγμάτων. Η συλλογή των δεδομένων γίνεται υπό ροή αζώτου στην οπτική διαδρομή των εξαρτημάτων του ATR, έτσι ώστε να απομακρύνονται οι υδρατμοί και το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Η διάταξη ATR είναι απλής εσωτερικής ανάκλασης και αποτελείται από μια βάση που φέρει κρύσταλλο από διαμάντι, διαμέτρου 1 mm, με δείκτη διάκλασης $n_c=2.41$ και κυματοδηγό ZnSe, σειρά κατάλληλων κάτοπτρων και μεταλλική πρέσα που επιτυγχάνει καλή επαφή των δειγμάτων με την επιφάνεια του διαμαντιού (IRE). Τα φάσματα προκύπτουν κατόπιν του μετασχηματισμού κατά Fourier του σήματος της ανακλώμενης ακτινοβολίας και διορθώνονται ως προς την εξάρτηση του βάθους διείσδυσης από το μήκος κύματος (Εξίσωση 2.6).

Για τις ανάγκες αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε επίσης το φωτόμετρο ALPHA της Bruker, το οποίο είναι εφοδιασμένο με θερμαινόμενη τράπεζα ATR διαμαντιού απλής ανάκλασης (για την περιοχή θερμοκρασιών από RT έως 80 °C), για την μελέτη της ζεολιθικής αφυδάτωσης των αργίλων σε πραγματικό χρόνο.

Για την συλλογή των περισσότερων φασμάτων των σεπιολιθικών και παλυγορσκιτικών δειγμάτων με την τεχνική ATR επιλέχθηκε διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} , συντελεστής zero filling ίσος με 2, ενώ για κάθε φάσμα πραγματοποιήθηκαν 32 σαρώσεις. Περισσότερες λεπτομέρειες δίνονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

2.3.3 Διάταξη φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου NIR

Στην παρούσα εργασία, η συλλογή των φασμάτων NIR έγινε σε φωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier (μοντέλο Vector 22N της Bruker Optics) με διάταξη σφαίρας ολοκλήρωσης (παραλλαγή του συστήματος στην εικόνα 2.7). Η συλλογή των περισσότερων φασμάτων έγινε με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} , zero filling factor ίσο με 2, ενώ οι σαρώσεις κάθε φάσματος ήταν 200. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν τοποθετώντας πάνω στη σφαίρα ολοκλήρωσης τα μελετούμενα δείγματα. Τα δείγματα με τη σειρά τους ήταν τοποθετημένα, υπό μορφή σκόνης, μέσα σε φιαλίδια από άχρωμο βοριοπυριτικό γυαλί, το οποίο δεν απορροφά στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου διότι δεν διαθέτει θεμελιώδεις υψηλής συχνότητας.



Εικόνα 2.7 Σφαίρα ολοκλήρωσης (NIR)

2.4 Το φάσμα υπερύθρου σεπιόλιθου και παλυγορσκήτη

Η φασματοσκοπία υπερύθρου, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί ένα βασικό εργαλείο μελέτης των δομικών χαρακτηριστικών των φυλλοπιριτικών υλικών. Ωστόσο, οι οκταεδρικές κενές θέσεις σε διοκταεδρικά συστήματα, καθώς και οι βαθμοί ελευθερίας που συνδέονται με την κατανομή των κατιόντων μπορεί να προκαλούν σύγχυση στην ταυτοποίηση των ταινιών στα φάσματα υπερύθρου [Pet95, Zvi04]. Στον παλυγορσκήτη, από αρκετά νωρίς [Men73, Ser77], ήταν δυνατός ο διαχωρισμός των δονήσεων των δομικών υδροξυλίων από τα κρυσταλλικά OH_2 με ξήρανση και δευτερίωση των δειγμάτων, και μάλιστα ανάλογα με το είδος των κατιόντων (Al, Fe, Mg) με τα οποία συνδέονται τα υδροξύλια και σχηματίζουν τις αντίστοιχες τερματικές ομάδες της οκταεδρικής στιβάδας Mg_3OH , Al_2OH , $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$, $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$ [Gio06] ή τις σιλανόλες της τετραεδρικής στιβάδας (SiOH) στην αφυδατωμένη κατάσταση. Η διάκριση είναι εφικτή διότι σε συνθήκες περιβάλλοντος δευτεριώνονται τα μοριακά H_2O και οι σιλανόλες, αλλά όχι τα δομικά υδροξύλια. Μια εικόνα για το είδος των δονήσεων στο υπέρυθρο που παρατηρούνται σε έναν διοκταεδρικό παλυγορσκήτη δίνεται στον πίνακα 2.1 [Gio06]. Παρόλα αυτά, και ενώ είναι δυνατή η διάκριση τριοκταεδρικού σεπιόλιθου από διοκταεδρικό παλυγορσκήτη με τεχνικές υπερύθρου, η διάκριση του σεπιόλιθου από τριοκταεδρικό παλυγορσκήτη (αν υπάρχει) δεν είναι προφανής [Gio07, Sta11]. Αλλά ας δούμε την διάκριση νερού και υδροξυλίων σε ένα φάσμα υπερύθρου γενικά, αφού αποτελεί βασική αρχή για το 'διάβασμα' και την κατανόηση των φασμάτων (§2.4.1).

Ambient	Dehydrated	Assignment / comments
–	7255	2v SiOH, outer surface
7213	7195	2v Mg ₃ OH, trioct. Pal or Sep
7184	(7184)	2v Mg ₃ OH, Sap or Tlc
7056	7076	2v Al ₂ OH
6994	7012	2v AlFe ³⁺ OH
6928	6945	2v Fe ₂ ³⁺ OH
5317		(v+δ) H ₂ O, chemisorbed on SiOH
5239		(v+δ) H ₂ O, coordinated and zeolitic
	5218	(v _a +δ) H _b -OH _a , coordinated
5195*		(v+δ) H ₂ O, coordinated and zeolitic
	5121*	(v _b +δ) H _b -OH _a , coordinated
–	4574	(v+δ) SiOH, outer surface
4503	4515	(v+δ) Al ₂ OH
4431	4442	(v+δ) AlFe ³⁺ OH
4355	4364	(v+δ) Fe ₂ ³⁺ OH
–	3712	v SiOH, outer surface
3616	3624	v Al ₂ OH
3585	3593	v AlFe ³⁺ OH
3551	3560	v Fe ₂ ³⁺ OH
1674		δ H ₂ O interacting with SiOH?
1656		δ H ₂ O physisorbed?
1625		δ H ₂ O coordinated and zeolitic
	1622	δ H _b -OH _a , coordinated
1199	1195	
1124	1144	
1088*	1091	v Si-O-Si intra-slab and inter-slab
1019	1019	v Si-O ⁻
971*	987*	
932*	921*	
901*	901*	δ Al ₂ OH
862	862	δ AlFe ³⁺ OH
823	823	δ Fe ₂ ³⁺ OH

Πίνακας 2.1 Η υπογραφή διοκταεδρικού παλυγορσκήτη (GR1) στο υπέρυθρο. [Gio06]

2.4.1 Νερό και υδροξύλια στο υπέρυθρο

Το νερό είναι πολικό μόριο, συμμετέχει σε δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδρά με άλλα μόρια, ή/και αντιδρά με αυτά (π.χ. με δημιουργία υδροξυλίων, OH). Το δονητικό φάσμα του μοριακού νερού περιλαμβάνει τρεις κανονικούς τρόπους δόνησης: την συμμετρική και ασύμμετρη έκταση O-H (ν_1 , ν_3) και την κάμψη H-O-H (ν_2) οι οποίες, στην υγρή κατάσταση και σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι ενεργές περίπου στους 3280, 3500 και 1640 cm^{-1} , αντίστοιχα. Στις συνθήκες αυτές, τα μόρια του νερού είναι ήδη ισχυρά συζευγμένα μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου, γεγονός που εξηγεί το σχετικά μεγάλο εύρος των ταινιών αυτών, ιδίως των εκτάσεων. Η μεταβολή των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων του νερού με την θερμοκρασία, την πίεση ή την συγκέντρωση συστατικών που διαλύονται σε αυτό, επιφέρουν χαρακτηριστικές μετατοπίσεις των ταινιών. Παράλληλα προκαλούν αλλαγή της έντασής τους λόγω μεταβολής των συντελεστών μοριακής απορρόφησης, ϵ . Ακραία, η μετάβαση στην στερεά κατάσταση προκαλεί ελάττωση των χαρακτηριστικών συχνοτήτων έκτασης. Αντίστροφα, η

μετάβαση στην αέρια φάση, προκαλεί σημαντική αύξηση των συχνοτήτων έκτασης. Η χαρακτηριστική συχνότητα κάμψης (περ. 1640 cm^{-1}) παρουσιάζει αντίθετες, αλλά πολύ μικρότερες μετατοπίσεις. Εντονότερες μετατοπίσεις συχνά παρατηρούνται σε συστήματα όπου το νερό αλληλεπιδρά με διαφορετικά μόρια/επιφάνειες/κρυσταλλικά πλέγματα. Τέλος, στην ειδική περίπτωση όπου το νερό αντιδρά χημικά και σχηματίζει υδροξύλιο X-OH, η δόνηση κάμψης H-O-H εξαφανίζεται, ενώ αντίστοιχα εμφανίζονται ταινίες κάμψης X-O-H σε σημαντικά χαμηλότερες συχνότητες ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) που εξαρτώνται κυρίως από την φύση του X.

Ένας τρόπος διάκρισης μεταξύ του φάσματος του νερού και των υδροξυλίων προϋποθέτει την φασματοσκοπική καταγραφή της ίδιας διεργασίας μετά από κορεσμό του μελετούμενου δείγματος σε ατμούς D_2O . Με τον τρόπο αυτό μπορεί να δευτερωθεί επιλεκτικά το H_2O αλλά όχι τα δομικά OH. Η δευτερίωση δεν επηρεάζει την χημική δομή του υλικού, αλλά προκαλεί μετατόπιση σε χαμηλότερους κυματαριθμούς της έκτασης όσων δεσμών O-H μετατρέπονται σε OD. Το μέγεθος της μετατόπισης προβλέπεται προσεγγιστικά μέσω της εξάρτησης της ιδιοσυχνότητας έκτασης διπόλου ν από την ανηγμένη μάζα του, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$:

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2} \quad (2.7)$$

όπου k η σταθερά επαναφοράς του δεσμού. Ισχύει ότι $\mu(OH) = (16/17) = 0.94$, αλλά $\mu(OD) = (32/18) = 1.78$. Συνεπώς, $\nu(OD)/\nu(OH) = 0.74$.

Ένας δεύτερος τρόπος φασματοσκοπικής διάκρισης του νερού από τα υδροξύλια, στηρίζεται στα φάσματα των υπερτόνων. Εξαιτίας της αναρμονικότητας των πραγματικών ταλαντωτών, οι υπέρτοννοι (ν_{02} , ν_{03} κλπ) παρατηρούνται σε συχνότητες μικρότερες από τα αντίστοιχα αρμονικά πολλαπλάσια της συχνότητας της θεμελιώδους μετάπτωσης, ν_{01} :

$$\nu_{02} = 2\nu_{01} - 2X, \quad (2.8)$$

$$\nu_{03} = 3\nu_{01} - 3X... \quad (2.9)$$

όπου X η αναρμονικότητα σε cm^{-1} . Τα δομικά υδροξύλια χαρακτηρίζονται από $X = 80-90\text{ cm}^{-1}$, ενώ στις αντίστοιχες δονήσεις του νερού η αναρμονικότητα X μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη ($150-200\text{ cm}^{-1}$). Κατά συνέπεια, η καταγραφή των αντίστοιχων φασμάτων των υπερτόνων που είναι εφικτή με φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου, συνεπάγεται μικρότερη επικάλυψη της φασματικής υπογραφής του νερού και των υδροξυλίων.

Η αύξηση της αναρμονικότητας προκαλεί την διεύρυνση των απορροφήσεων των υπερτόνων. Έτσι, οι ταινίες που οφείλονται στους υπερτόνους των εκτάσεων O-H του H_2O παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη διεύρυνση σε σχέση με τις αντίστοιχες θεμελιώδεις, απ' ό,τι οι υπέρτοννοι των εκτάσεων O-H των δομικών υδροξυλίων. Για τον λόγο αυτό, η διάκριση των φασματικών υπογραφών H_2O και OH στο εγγύς υπέρυθρο βελτιώνεται ακόμα περισσότερο στο φάσμα της 2^{ης} παραγωγού της απορρόφησης. [TD005]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Κινητική μελέτη σταδίων αφυδάτωσης του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη

3.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρεται και στο πρώτο κεφάλαιο, η σύσταση της οκταεδρικής στιβάδας των αργίλων της οικογένειας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη, ως προς το είδος και την κατανομή των κατιόντων, αποτελεί βασικό κριτήριο στην κατηγοριοποίηση των υλικών αυτών ανάμεσα στα δύο άκρα του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη. Αν και η διάκριση αυτών των δύο άκρων της ομάδας μπορεί να γίνει πολύ εύκολα με τεχνικές XRD ($d_{110}=10.4$ και 12.1 \AA για παλυγορσκήτη και σεπιόλιθο αντίστοιχα), πρόσφατα δεδομένα [Gar10] έδειξαν ότι στην πραγματικότητα δεν υπάρχει διακοπή/κενό στην ακολουθία της μεταβαλλόμενης σύστασης από το ένα άκρο στο άλλο. Δηλαδή, αυτό που παρατηρείται είναι μια ομαλή μετάβαση από υλικά τριοκταεδρικού χαρακτήρα σε υλικά διοκταεδρικού χαρακτήρα και η σύγχυση επέρχεται για τα υλικά ενδιάμεσου τύπου που δεν είναι εφικτό να καταταχθούν με σιγουριά σε καμία από τις δύο ομάδες. Παρόμοια είναι η εικόνα που προκύπτει για τα υλικά αυτά και από μελέτες με φασματοσκοπικές τεχνικές [Sta11]. Και το πρόβλημα που απασχολεί κυρίως είναι η πιθανή ύπαρξη αμιγούς τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη, που μέχρι σήμερα δεν έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά, και ενδεχομένως κάνει ακόμα πιο δύσκολη την έρευνα αν υποθέσουμε ότι η δομή αυτή είναι δύσκολο να διακριθεί από τον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο καθότι και οι δύο δομές είναι καθαρά μαγνησιούχες. Επιπλέον, η σύγχυση για το πρόβλημα αυτό μπορεί να ενισχυθεί από το γεγονός ότι η αναλογία Mg/Si, όπως προκύπτει από τους θεωρητικούς χημικούς τύπους του τριοκταεδρικού σεπιόλιθου και του τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη (που περιγράφονται στα προηγούμενα κεφάλαια), έχει τιμή 0.66 και 0.63 αντίστοιχα για τα δύο υλικά, και επομένως λόγω της μικρής αυτής διαφοράς είναι σαφές γιατί δεν μπορούν να διακριθούν μέσω της χημικής ανάλυσης.

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα κινητικών μελετών με τεχνικές θερμοβαρυτικής ανάλυσης από την σταδιακή αφυδάτωση διαφορετικών σεπιολιθικών και παλυγορσκιτικών δειγμάτων. Σκοπός είναι να εισάγουμε νέα στοιχεία για την αφυδάτωση της δομής αυτών των υλικών, τόσο κατά την αφαίρεση του επιφανειακού και ζεολιθικού H_2O , όσο και κατά την αφαίρεση του δομικού-κρυσταλλικού OH_2 που επιφέρει σταδιακά το δίπλωμα και το κλείσιμο των σηράγγων της δομής με προέκταση την τελική κατάρρευσή τους, αλλά και κατά την απομάκρυνση ομάδων υδροξυλίων ($-OH$).

Οι κινητικές μελέτες που πραγματοποιούνται με μεθόδους θερμικής ανάλυσης (DSC, DTA, TGA, κλπ.) αποσκοπούν στην αποσαφήνιση της συμπεριφοράς των υλικών όταν

αυτά υποβάλλονται σε συγκεκριμένες θερμικές καταπονήσεις. Από τα δεδομένα που συλλέγονται, ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης, ο προεκθετικός παράγοντας και το μοντέλο της αντίδρασης, μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη σύνθεση του υλικού που εξετάζεται και μέσω αυτών να γίνει εκτίμηση της θερμικής σταθερότητας αυτού του υλικού ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες στις οποίες εκτίθεται.

Ωστόσο, οι κινητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως για την προσέγγιση των κινητικών παραμέτρων έχουν αναπτυχθεί και έχουν εξελιχθεί κυρίως εμπειρικά. Πολλές από αυτές τις μεθόδους βασίζονται σε φαινομενολογικές παρατηρήσεις και η μεταχείριση των πειραματικών δεδομένων προκειμένου να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα δεν είναι εύκολη υπόθεση. Για κάθε υλικό ξεχωριστά, ανάλογα με την κινητική μέθοδο, μπορούν να προκύψουν τέτοιες διακυμάνσεις και αποκλίσεις στις τιμές των κινητικών παραμέτρων που περιγράφονται ακόμη και από ολόκληρες τάξεις μεγέθους. Επίσης, τα δεδομένα που συλλέγονται με τις διάφορες μεθόδους θερμικής ανάλυσης, με βάση την κάθemia από αυτές τις μεθόδους και για κάθε υλικό, έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιαιτερότητες που δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη εργαλείων κινητικής ανάλυσης που να μπορούν να χρησιμοποιούνται με καθολικό τρόπο. Ωστόσο οι προσπάθειες που γίνονται προς αυτή την κατεύθυνση, με απώτερο σκοπό την καταγραφή οδηγιών διεξαγωγής κινητικών αναλύσεων, είναι αξιόλογες και εντείνονται συνεχώς [Vya11].

Στο παρόν κεφάλαιο, γίνεται αρχικά η προσπάθεια εφαρμογής κινητικών μεθόδων, πρωτίστως όπως αυτές αναφέρονται εκτεταμένα σε βιβλιογραφικές πηγές, σε δεδομένα που προέκυψαν με μεθόδους θερμοβαρυτικής ανάλυσης σε εξεταζόμενα δείγματα σεπιόλιθου (SepSp1). Αρχικά επελέγη ο σεπιόλιθος, που αποτελεί το ένα από τα δύο άκρα της τριοκταεδρικής-διοκταεδρικής σειράς, με σκοπό την μελέτη για την εύρεση της καλύτερης δυνατής κινητικής μεθόδου που θα μπορούσε να υιοθετηθεί στη συνέχεια για την συγκριτική μελέτη και άλλων δειγμάτων. Σε ένα πρώτο στάδιο γίνεται η προσπάθεια προσδιορισμού κινητικών παραμέτρων, πιο συγκεκριμένα της ενέργειας ενεργοποίησης, για κάθε παρατηρούμενο στάδιο αποσύνθεσης του υλικού, και κυρίως αυτών που σχετίζονται με την απομάκρυνση νερού (εφόσον η αφυδάτωση παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον καθώς ως ένα βαθμό συνδέεται με αντιστρεπτότητα και επαναφορά του υλικού στην αρχική του κατάσταση, βλ. κεφάλαιο 4). Η ανάλυση αυτή θα αποτελέσει τη βάση για τον χαρακτηρισμό παρόμοιων με το σεπιόλιθο δειγμάτων, των παλυγορσκιτών. Η προσπάθεια για την αποκρυπτογράφηση της πολύπλοκης δομής τους, παράλληλα με τις μεγάλες διακυμάνσεις που παρατηρούνται στη σύστασή τους, συνεχίζει να αποτελεί αντικείμενο έρευνας [Sta11] και περνώντας από το στάδιο της μελέτης με θερμοβαρυτική ανάλυση ενδέχεται να δεχτεί νέες πληροφορίες και να ρίξει φως στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη νέων υβριδικών/νανοδομημένων υλικών με βάση αυτή την κατηγορία αργίλων.

3.2 Παραδοσιακές μέθοδοι θερμοβαρυτικής ανάλυσης

Οι παραδοσιακές μέθοδοι θερμοβαρυτικής ανάλυσης ουσιαστικά ορίζουν η θέρμανση του δείγματος να γίνεται ισοθερμοκρασιακά ή με κάποιο σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η δεύτερη αναπτύχθηκε από τους Flynn και Wall [Fly66, Fly66b] και το πλεονέκτημά της είναι η εξοικονόμηση χρόνου στα πειράματα έναντι της πρώτης που θεωρητικά απαιτεί πάρα πολύ χρόνο για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καθεμιάς ωστόσο είναι ευρέως γνωστά και γίνονται φανερά και στα αποτελέσματα που ακολουθούν.

Σύμφωνα με τις συστάσεις της διεθνούς συνομοσπονδίας θερμικής ανάλυσης και θερμιδομετρίας (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC) υπάρχουν συγκεκριμένα βήματα που πρέπει να ακολουθούνται για την διεξαγωγή κινητικών υπολογισμών [Vya11]. Αυτά έχουν ως εξής:

- Πρώτον, θα πρέπει να συλλέγονται δεδομένα από την επιβολή τουλάχιστον τριών προγραμμάτων θέρμανσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.
- Δεύτερον, θα πρέπει να ακολουθεί η εφαρμογή μιας model-free μεθόδου, isococonversional, διαφορικής ή ολοκληρωτικής. Η βασική αρχή μιας τέτοιας μεθόδου ορίζει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης σε ένα συγκεκριμένο ποσοστό ολοκλήρωσής της είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Σκοπός είναι η καταγραφή της εξάρτησης της ενέργειας ενεργοποίησης E_a συναρτήσει του ποσοστού α που έχει μετατραπεί. Τα αποτελέσματα μπορεί να χρησιμοποιούνται για την προσέγγιση των παραμέτρων που περιλαμβάνονται στην εξίσωση του ρυθμού της αντίδρασης.
- Τρίτον, η εξάρτηση της E_a από το α μπορεί να έπεται από τον προσδιορισμό της κινητικής τριπλέτας: ενέργεια ενεργοποίησης, προεκθετικός παράγοντας και μοντέλο αντίδρασης, με μεθόδους model-fitting. Πιο κάτω γίνεται περιγραφή του τι αντιπροσωπεύει το καθένα από αυτά τα μεγέθη.
- Τέταρτον, συστήνεται η επαλήθευση των υπολογισμένων μεγεθών ως προς το αν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αναπαράξουν ικανοποιητικά τις πειραματικές καμπύλες από τις οποίες προήλθαν.

Τα δυο τελευταία βήματα δεν είναι απαραίτητα σε πρώτη φάση σε μια κινητική ανάλυση με βάση μια μέθοδο isococonversional. Οπότε στην παρούσα ανάλυση θεωρήθηκαν δευτερευούσης σημασίας και δεν εξετάστηκαν.

Αυτό που ενδιαφέρει κυρίως είναι το πώς εξαρτάται η E_a από το ποσοστό μετατροπής α . Η επιτροπή κινητικών της ICTAC αναφέρει ότι αυτή η εξάρτηση αρκεί για να δώσει ικανοποιητικές πληροφορίες κινητικών προβλέψεων. Εάν η E_a δεν διαφοροποιείται σημαντικά με την μεταβολή του α για μια αντίδραση, η διαδικασία μπορεί να περιγραφεί επαρκώς ως ενός βήματος κινητική (δηλ. από μια μονότιμη κινητική τριπλέτα). Εάν η E_a διαφοροποιείται αισθητά με το α τότε η διαδικασία

περιγράφεται από πολλαπλά βήματα που το καθένα από αυτά έχει χαρακτηριστική κινητική τριπλέτα.

3.2.1 Ισόθερμα πειράματα και φαινομενολογικά μοντέλα

Είναι γνωστό ότι το μεγαλύτερο μειονέκτημα των ισόθερμων πειραμάτων είναι το πρακτικά περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών που μπορούν να εφαρμοστούν. Επίσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι σχεδόν αδύνατον να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή ενός σταδίου σε εύλογο χρονικό διάστημα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας που απαιτείται μέχρι στο σύστημα να επέλθει η ισόθερμη ισορροπία γίνεται συγκρίσιμος με το χαρακτηριστικό χρόνο της αντίδρασης. Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί ως ένα σημαντικό βαθμό πριν ακόμη επιβληθεί το ισόθερμο πρόγραμμα. Με λίγα λόγια δηλαδή, μια ισόθερμη μέθοδος μπορεί να συνοδεύεται από μεγάλα υπολογιστικά σφάλματα εξαιτίας του μη μηδενικού βαθμού μετατροπής που παρατηρείται κατά την αρχική μη-ισόθερμη θέρμανση του δείγματος. Ας δούμε όμως πως κάνουν την εμφάνισή τους αυτά τα εμπόδια στην μελέτη του σεπιόλιθου.

Στόχος της σειράς ισόθερμων πειραμάτων που παρατίθενται εδώ είναι ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του σταδίου που σχετίζεται με την απώλεια του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 στον σεπιόλιθο (μεταξύ 180-300 °C, βλ. Κεφ.1). Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να γίνει με εφαρμογή της διαδεδομένης διαφορικής isoconversional μεθόδου του Friedman [Fri64], που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right)_{a,i} = \ln[f(a)A_a] - \frac{E_a}{RT_{a,i}}, \quad (3.1)$$

ή με εφαρμογή της ολοκληρωτικής μεθόδου με εξίσωση:

$$\ln t_{a,i} = \ln\left[\frac{g(a)}{A_a}\right] + \frac{E_a}{RT_i}, \quad (3.2)$$

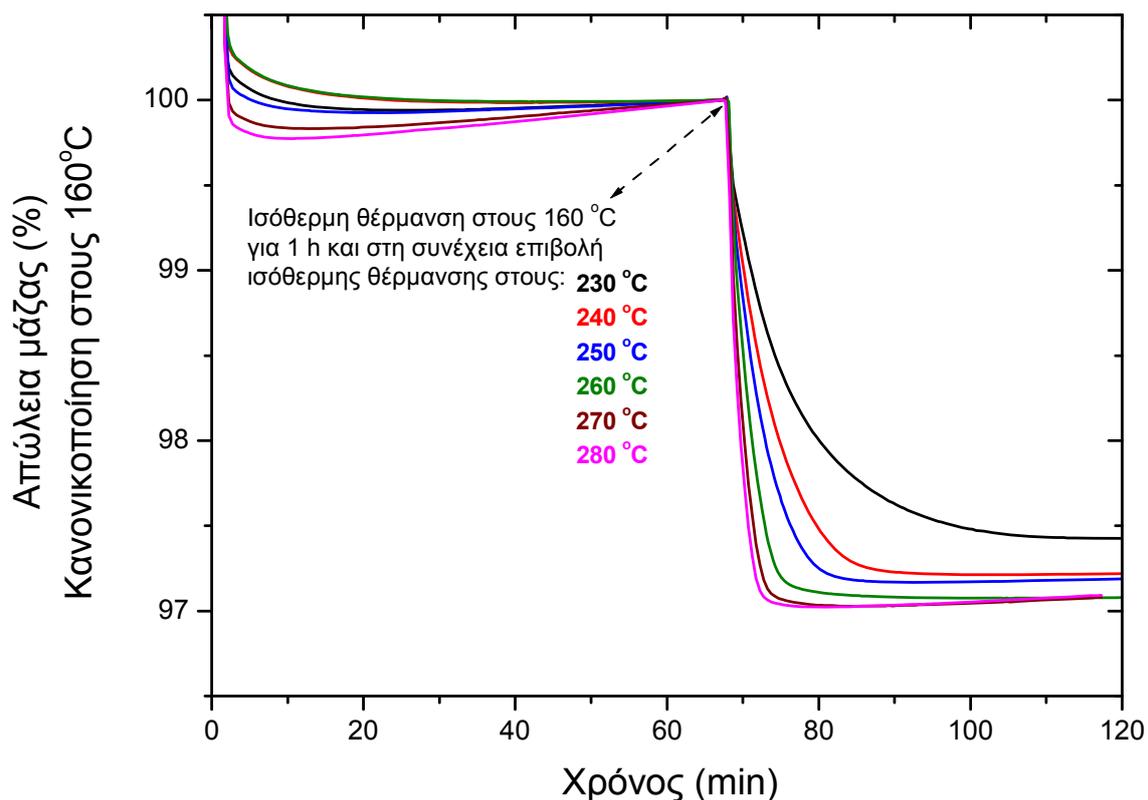
όπου a είναι ο βαθμός μετατροπής (μάζα επί τοις %), $t_{a,i}$ ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος βαθμός a στις διάφορες θερμοκρασίες T_i , E_a η ενέργεια ενεργοποίησης (ή φράγμα δυναμικού), A ο προεκθετικός παράγοντας (που σχετίζεται με την συχνότητα των ταλαντώσεων του ενεργοποιημένου συμπλόκου), και $f(a)$ ή $g(a)$ τα αντίστοιχα μοντέλα της αντίδρασης (που συνδέονται με τους μηχανισμούς αυτής).

Επίσης, στην βιβλιογραφία αναφέρονται και διάφορα φαινομενολογικά μοντέλα με τα οποία μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές παράμετροι από ισόθερμα πειράματα, όπως για παράδειγμα τα μοντέλα δεύτερης τάξης που αναφέρουν οι Ptáček [Ptá10] και Bose [Bos94] για την αποσύνθεση του καολινίτη και του τάλκη αντίστοιχα.

Οπότε, με βάση αυτού του είδους τα εργαλεία επεξεργασίας, πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα ισόθερμα πειράματα στο SepSp1: 6 μετρήσεις όπου σε όλες είχαμε αρχική εξισορρόπηση του δείγματος (με αρχική μάζα ~12 mg και υπό σταθερή παροχή αερίου N₂ : 60 ml/min) στους 160 °C για 1 h, και κατόπιν ισόθερμη θέρμανση στους 230, 240, 250, 260, 270 και 280 °C αντίστοιχα σε κάθε μέτρηση. Η ισόθερμη στους 160 °C έγινε προκειμένου να απομακρυνθούν το επιφανειακό και ζεολιθικό H₂O από κάθε δείγμα, η περιεκτικότητα των οποίων δεν ορίζεται πάντα ομοίως για όλα τα δείγματα, αφού υπάρχει η αλληλεπίδραση με το περιβάλλον. Επακόλουθο αυτής της ισόθερμης κατεργασίας στους 160 °C είναι η κανονικοποίηση της ελαττούμενης μάζας στο σημείο ολοκλήρωσης της ισόθερμης, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1 που ακολουθεί, προκειμένου να οριστεί η αρχική μάζα στο σημείο που ξεκινά η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ ώστε τα αποτελέσματα των 6 μετρήσεων να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους.

Στην Εικόνα 3.1 παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας στο στάδιο της ισόθερμης στους 160 °C, αλλά και στο επόμενο ισόθερμο στάδιο για κάθε θερμοκρασία, συνοδεύεται από μία αύξηση του υποβάθρου. Αυτή η αύξηση συχνά διορθώνεται με την αφαίρεση ενός «τυφλού» υποβάθρου που μετράται με άδειο δοχείο και με το ίδιο πρόγραμμα που διεξάγεται η αντίστοιχη μέτρηση στο δείγμα. Ωστόσο ο προσδιορισμός αυτού του υποβάθρου δεν είναι πάντα βολικός, και μπορεί να μην είναι η μόνη αιτία για τα σφάλματα που εισάγονται στις καμπύλες. Υπάρχουν επίσης και τα συστηματικά σφάλματα στη θερμοκρασία και στο ρυθμό θέρμανσης, λόγω του θερμικού θορύβου στα στοιχεία της οργανολογίας, ή στη ροή του αερίου. Σφάλματα μπορεί να υπάρχουν και λόγω της απόκλισης της θερμοκρασίας του δείγματος από αυτή του φούρνου. Αποκλίσεις θερμοκρασίας μπορούν να οφείλονται στην θερμική αγωγιμότητα του δείγματος ή στο θερμικό αποτέλεσμα της αφυδάτωσης που μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα self-heating/cooling στο δείγμα. Τέλος σημαντική είναι και η παράμετρος της μάζας και της κοκκομετρίας του δείγματος, οι διακυμάνσεις των οποίων αποτελούν ένα ακόμη σφάλμα.

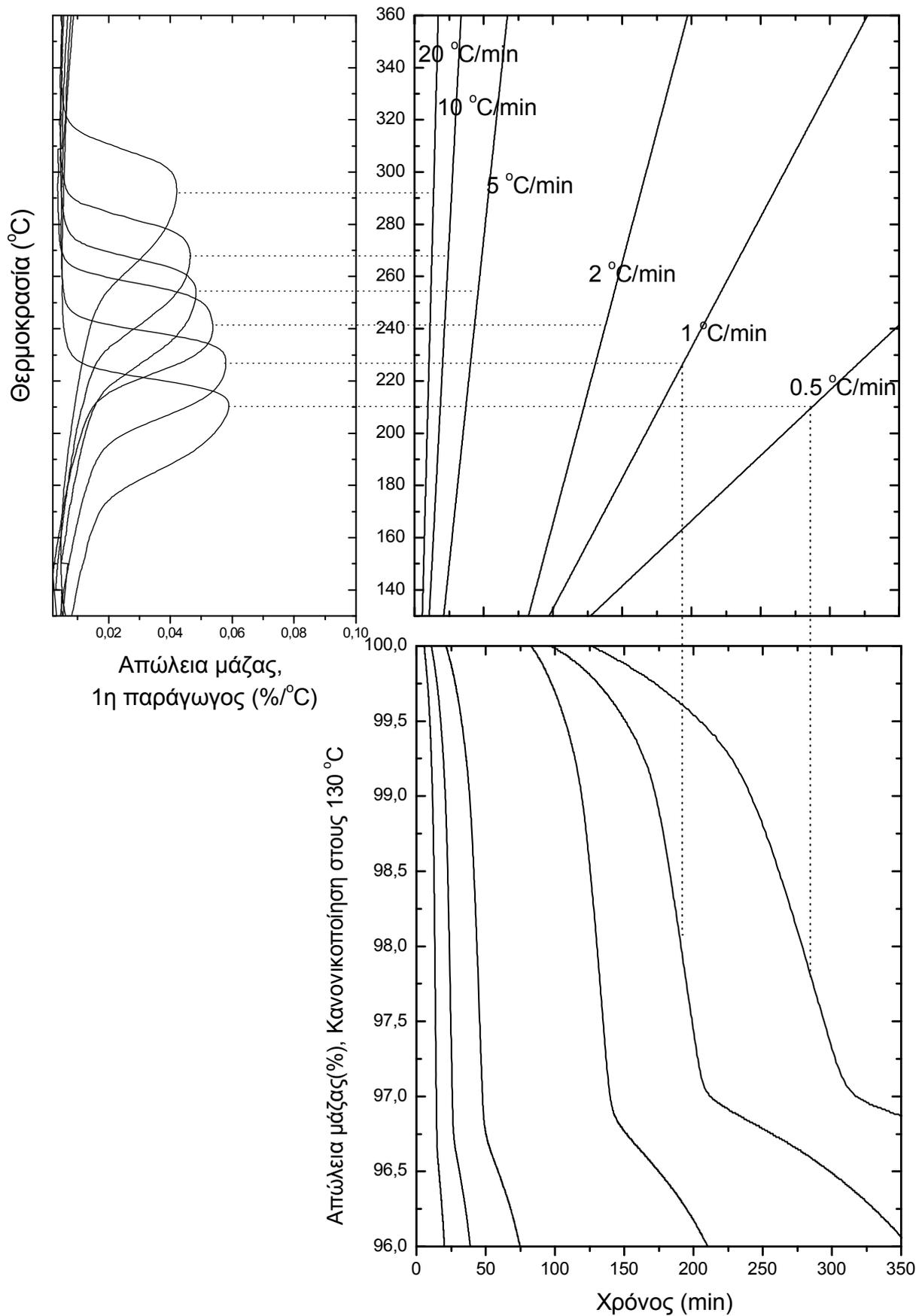
Ίσως το σημαντικότερο σφάλμα των ισόθερμων πειραμάτων είναι η υπέρβαση της επιθυμητής θερμοκρασίας, και για μη ελεγχόμενο χρονικό διάστημα (μερικών δευτερολέπτων), καθώς η διάταξη προσπαθεί να επιβάλλει το προεπιλεγμένο πρόγραμμα της ισόθερμης θέρμανσης. Αυτή η υπέρβαση εισάγει μια ακόμα παράμετρο απροσδιοριστίας στο ποσοστό της μάζας που χάνεται σε αυτή την μη ελεγχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας. Συνεπώς, από όλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψιν και την αβεβαιότητα που εισάγεται στο βαθμό μετατροπής στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. στους 230 °C, Εικόνα 3.1), όπου πρακτικά είναι αδύνατον να περιμένουμε για άπειρο χρόνο την εμφάνιση του πλατό (ολοκλήρωση του σταδίου αφυδάτωσης), συμπεραίνουμε ότι είναι σχετικά ανασφαλές να προβεί κανείς σε κινητικές προβλέψεις, και μάλιστα αν θέλει να κάνει διακρίσεις μεταξύ σύνθετων σταδίων και μηχανισμών, μέσω ισόθερμων πειραμάτων.



Εικόνα 3.1 Ισόθερμες καμπύλες αφυδάτωσης του σεπιόλιθου.

3.2.2 Πειράματα σταθερού ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας

Το πρόβλημα του μη-μηδενικού βαθμού μετατροπής στα ισόθερμα πειράματα, καθώς και αυτό της μείωσης του πειραματικού χρόνου, μπορούν να ξεπεραστούν με πειράματα σταθερού ρυθμού θέρμανσης τα οποία πρέπει να ξεκινούν από θερμοκρασίες αρκετά πιο χαμηλές από την θερμοκρασία στην οποία γίνεται ανιχνεύσιμο ένα μελετούμενο στάδιο κάποιας αντίδρασης. Όμως και αυτού του είδους τα πειράματα παρουσιάζουν μειονεκτήματα, το μεγαλύτερο των οποίων είναι η αδυναμία στον προσδιορισμό του μοντέλου που ακολουθεί το στάδιο: επιταχυνόμενο, επιβραδυνόμενο ή σιγμοειδές (για περισσότερες πληροφορίες βλ. [Vya11]). Και αυτό γιατί με την σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας δεν είναι σαφές, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, που ορίζονται θεωρητικά τα όρια 0 % και 100% του βαθμού μετατροπής α κάθε σταδίου, σε αντίθεση με τα ισόθερμα πειράματα. Γι'αυτό συνήθως οι ισόθερμες και οι σταθερού ρυθμού θέρμανσης μετρήσεις αλληλοσυμπληρώνονται. Αν και στο σεπιόλιθο δεν φάνηκε οι ισόθερμες μετρήσεις να οδηγούν σε κάποιο σαφές συμπέρασμα, αυτό επιδιώκεται με τη θέρμανση του υλικού με διαφορετικές ταχύτητες (°C/min) (βλ. Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2 Η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 από τον σεπίόλιθο (SerSpr1) με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης ($0.5\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$, TGA).

Θερμαίνοντας ένα οποιοδήποτε δείγμα με διαφορετικούς ρυθμούς, η γενική παρατήρηση είναι ότι το εύρος θερμοκρασιών που σχετίζονται με ένα συγκεκριμένο στάδιο αποσύνθεσης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Αυτό οφείλεται στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Τη συμπεριφορά αυτή αξιοποιούν οι μέθοδοι που περιγράφονται παρακάτω για να προβούν σε κινητικές προβλέψεις. Ωστόσο, πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν αποκλίσεις στις καμπύλες ενός σταδίου που μπορεί να προκύψουν με θέρμανση του δείγματος στον ίδιο ρυθμό, όταν η μάζα του δείγματος διαφέρει, ή στην περίπτωση του σεπιόλιθου όταν η κοκκομετρία δεν ελέγχεται, καθώς και όταν η θερμική προϊστορία του υλικού για προγενέστερα στάδια (που προηγήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) διαφέρει.

Από μετρήσεις που έγιναν προκειμένου να διερευνηθούν τέτοιου είδους παράγοντες, διαπιστώθηκε ότι, με την επιβολή μιας ράμπας θέρμανσης ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 είναι πιο 'ευαίσθητο' στις διακυμάνσεις της μάζας του δείγματος, (όμοια και το στάδιο κατά το οποίο προηγείται η απομάκρυνση του ζεολιθικού H_2O), από ότι είναι το στάδιο απομάκρυνσης του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 ή των $-\text{OH}$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά στο επιφανειακό και ζεολιθικό H_2O στις χαμηλές θερμοκρασίες, επειδή η συσκευή Q500 δεν επιτρέπει την έναρξη πειραμάτων από θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές του περιβάλλοντος ($\sim 25\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$), πρακτικά η θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς δεν μπορεί να δώσει επαρκείς πληροφορίες. Το επιφανειακό και το ζεολιθικό H_2O αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον και εξαρτώνται ιδιαίτερα από τις συνθήκες σχετικής υγρασίας. Η μελέτη τους συναρτήσει της $\text{RH}\%$ είναι αντικείμενο του επόμενου κεφαλαίου όπου παρουσιάζονται αποτελέσματα τόσο με TGA όσο και φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου (NIR).

A) Isoconversional μέθοδοι

Η εξίσωση (3.1) του Friedman που αναφέρθηκε πιο πριν για τις ισόθερμες καμπύλες, για πειράματα με θέρμανση σε σταθερούς ρυθμούς μετασχηματίζεται στην ακόλουθη σχέση:

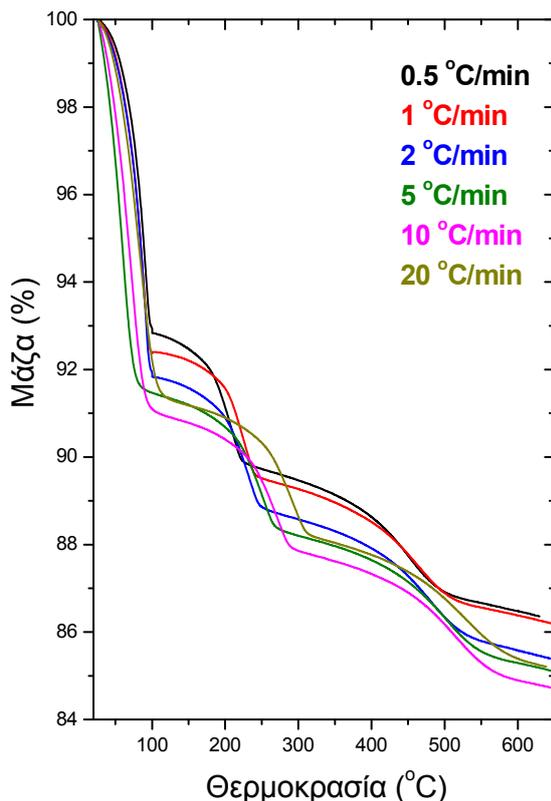
$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{da}{dT} \right)_{a,i} \right] = \ln [f(a)A_a] - \frac{E_a}{RT_{a,i}}, \quad (3.3)$$

όπου β_i η επιβαλλόμενη ταχύτητα θέρμανσης ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), όπως και η εξίσωση (3.2) παίρνει τη μορφή:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{a,i}^B} \right) = \text{Const} - C \left(\frac{E_a}{RT_a} \right), \quad (3.4)$$

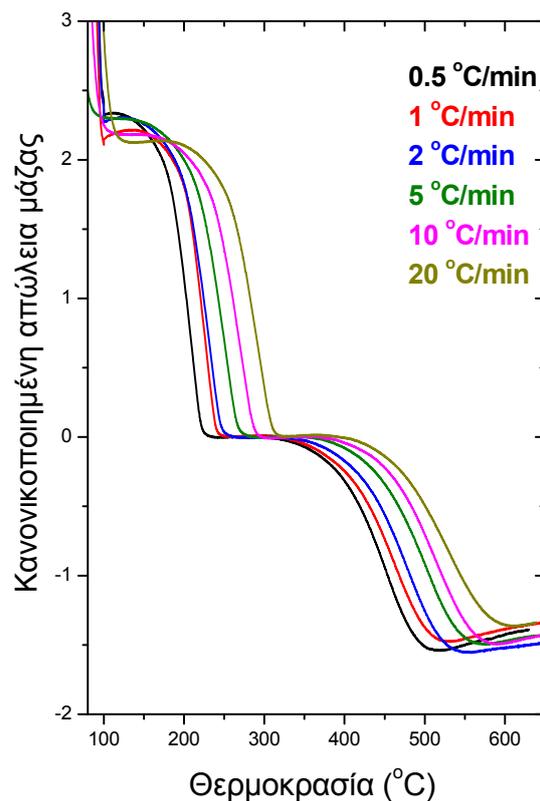
όπου B και C είναι παράμετροι που καθορίζονται από τον τύπο μέσω του οποίου προσεγγίζεται ολοκληρωτικά η θερμοκρασία.

Στην εικόνα 3.3 απεικονίζεται η απώλεια μάζας του σεπιόλιθου συναρτήσει της θερμοκρασίας για έξι διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Για τους τρεις χαμηλότερους ρυθμούς προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος στους 100 °C για 1 h, ενώ για τους τρεις υψηλότερους ρυθμούς η επιβολή της ράμπας έγινε κατευθείαν από συνθήκες RT. Οι αρχικές μάζες όλων των δειγμάτων είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους σε αυτή τη σειρά μετρήσεων.



Εικόνα 3.3

Η απώλεια μάζας στο σεπιόλιθο για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

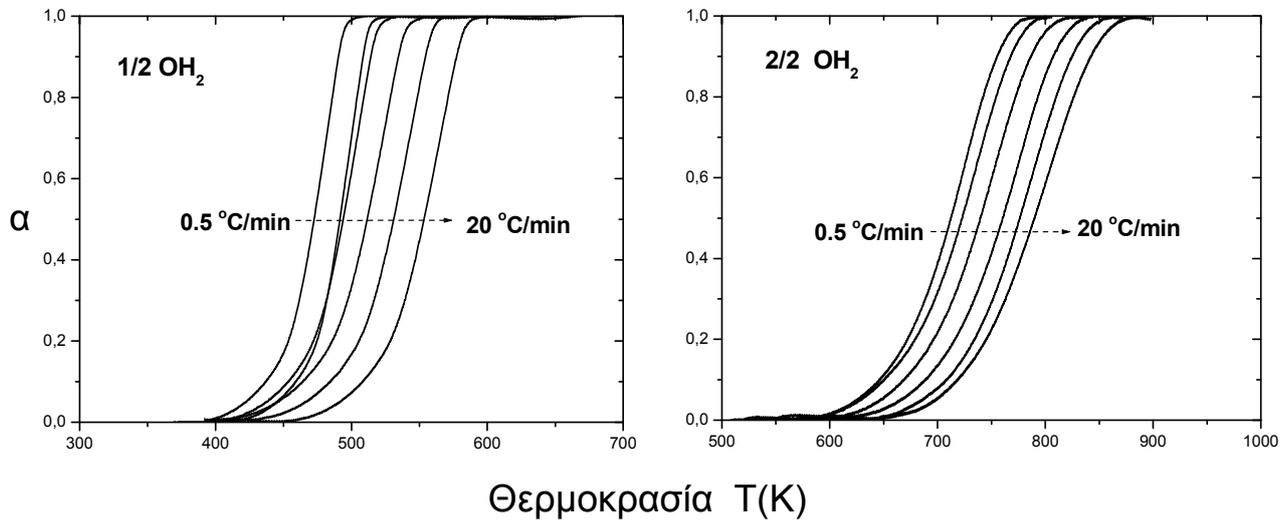


Εικόνα 3.4

Διορθωμένες καμπύλες απώλειας μάζας στο σεπιόλιθο ως προς την κλίση στο κατώφλι απομάκρυνσης του δεύτερου κρυσταλλικού OH₂.

Όπως προαναφέρθηκε, από καμπύλες σαν κι αυτές της εικόνας 3.3 είναι αδύνατον να προσδιοριστούν τα όρια 0% και 100% του βαθμού μετατροπής α για κάθε στάδιο αποσύνθεσης ξεχωριστά διότι η μάζα φθίνει συνεχώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Δηλαδή, δεν είναι σαφές σε ποιά τιμή του ποσοστού απώλειας μάζας ξεκινά ένα στάδιο αφυδάτωσης και σε ποιά ακριβώς τιμή τελειώνει. Με την αφαίρεση της κλίσης που έχουν τα γραφήματα στο κατώφλι απομάκρυνσης ενός σταδίου, όπως π.χ. αυτής του

δεύτερου κρυσταλλικού OH₂, οι καμπύλες της εικόνας 3.3 διορθώνονται όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4. Οπότε με κανονικοποίηση για κάθε στάδιο απομάκρυνσης κρυσταλλικών OH₂ προκύπτει ο αντίστοιχος βαθμός μετατροπής α συναρτήσει της θερμοκρασίας (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5 Ο βαθμός μετατροπής (ολοκλήρωσης) α των σταδίων απομάκρυνσης των κρυσταλλικών OH₂ του σεπίολιθου συναρτήσει της θερμοκρασίας (ρυθμοί θέρμανσης: 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 °C/min).

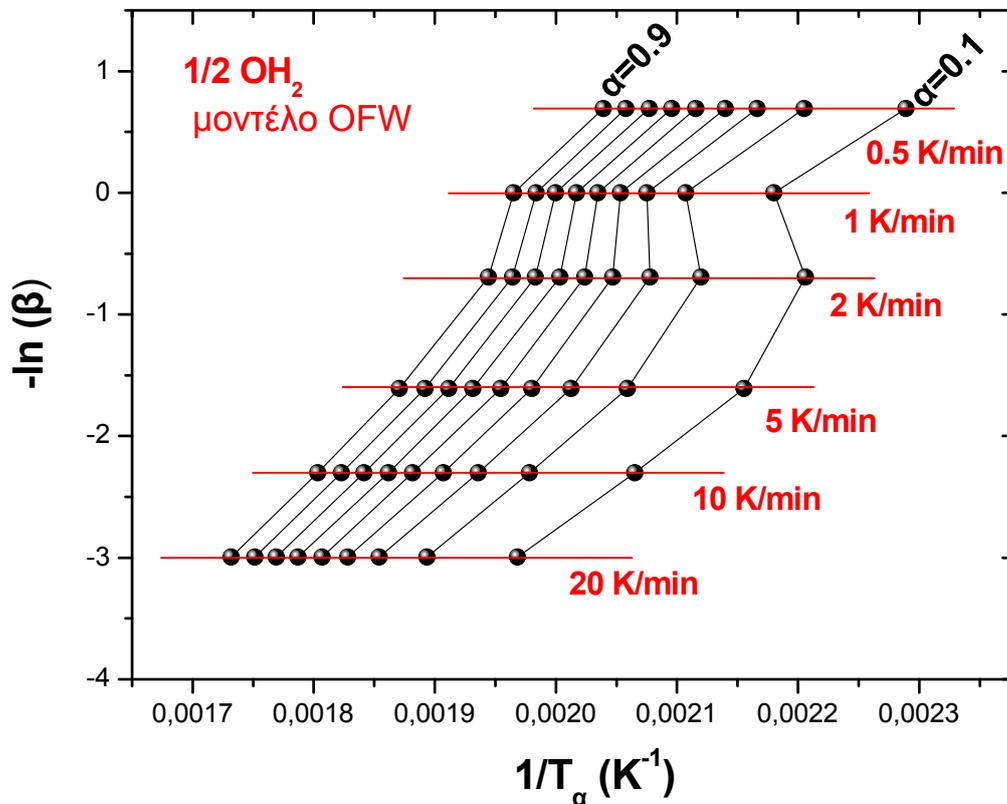
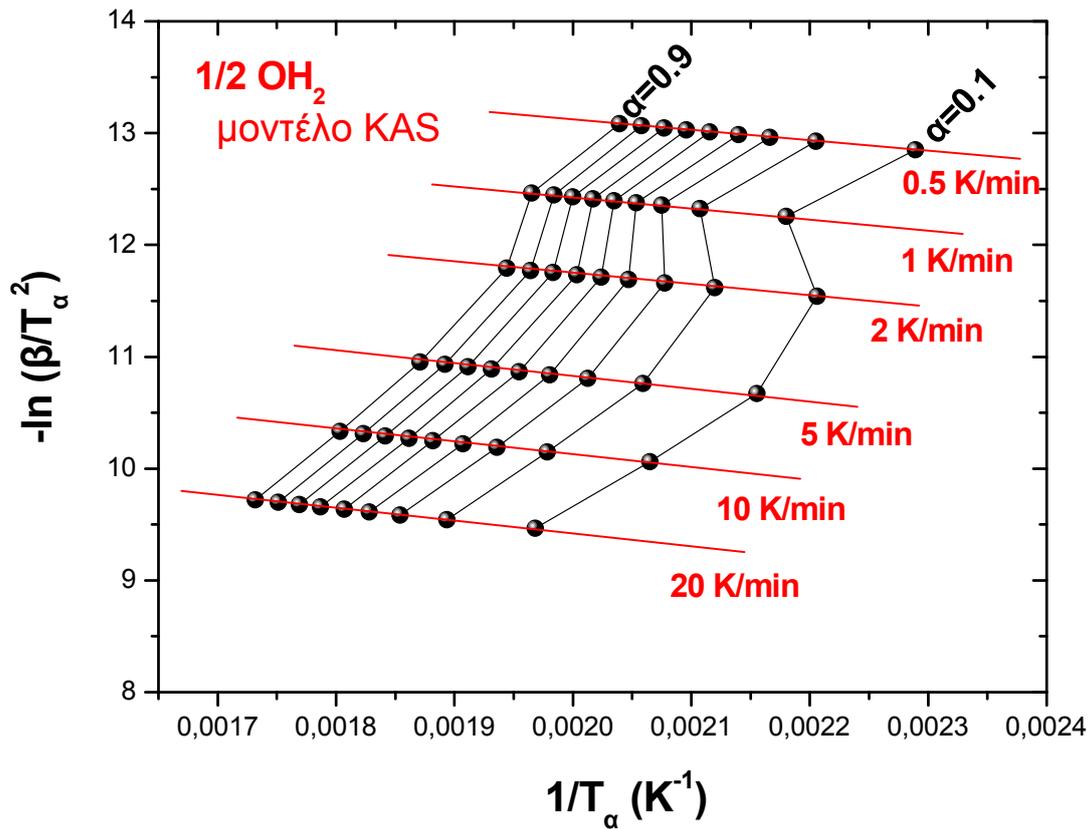
Από τα γραφήματα α-T είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι εξαρτήσεις E_α-α, μέσω της εφαρμογής διάφορων isconversional ολοκληρωτικών μεθόδων που προκύπτουν από την προσέγγιση της εξίσωσης (3.4). Η τελευταία είναι πιο εύκολη στην εφαρμογή της από την διαφορική εξίσωση (3.3). Οι πιο διαδεδομένες εξισώσεις που προσεγγίζουν την εξ.(3.4) είναι αυτή των Ozawa [Oza65] και/ή Flynn & Wall [Fly66], (OFW) :

$$\ln(\beta_i) = Const - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT_a} \right), \quad (3.5)$$

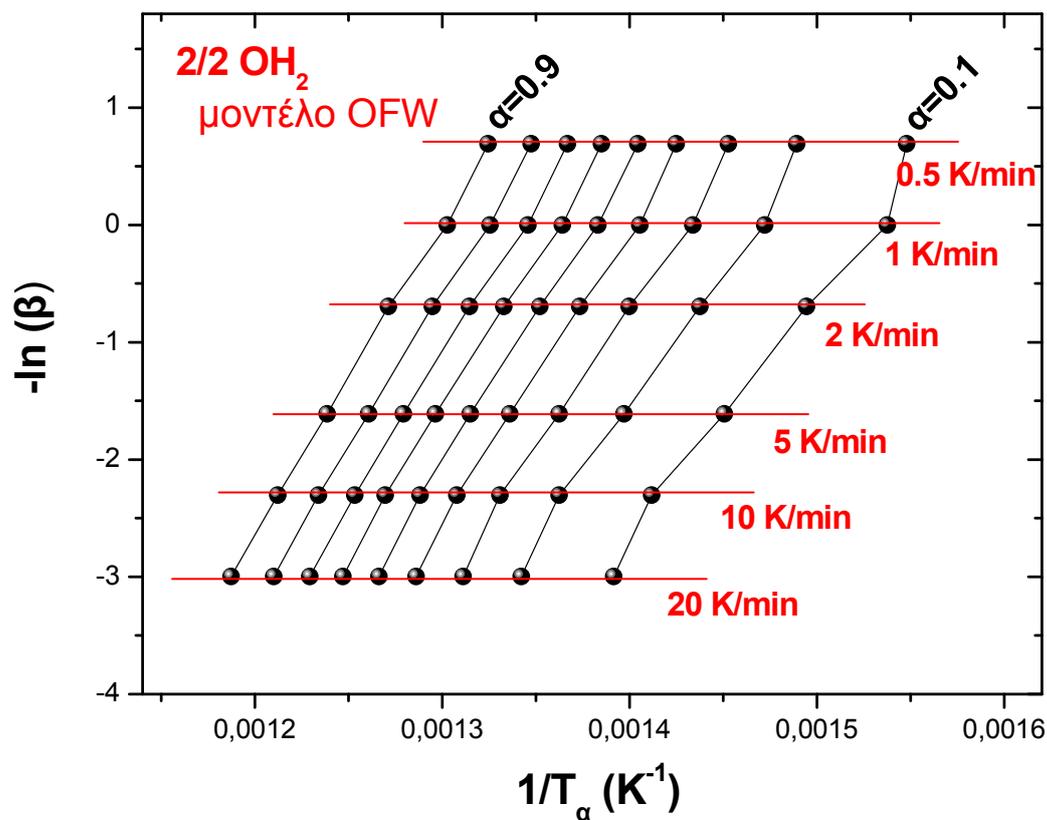
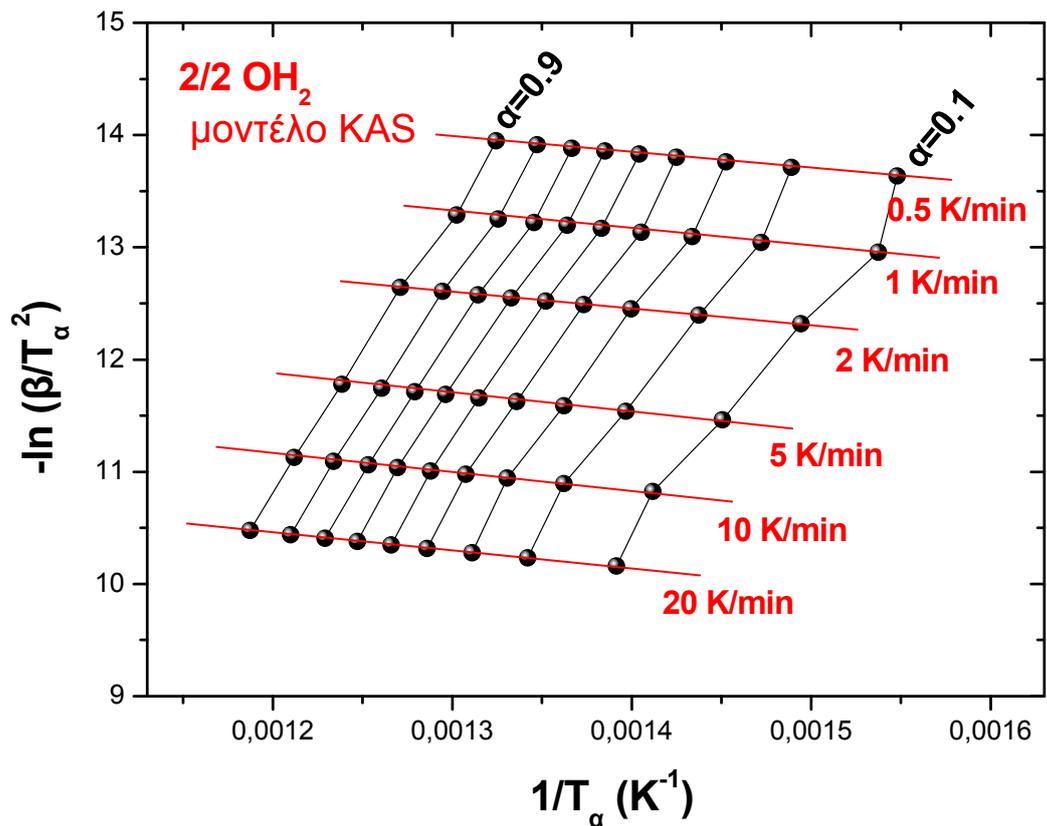
καθώς και η εξίσωση των Kissinger-Sunose-Akahira [Aka71], (KAS):

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{a,i}^2} \right) = Const - \frac{E_a}{RT_a}, \quad (3.6)$$

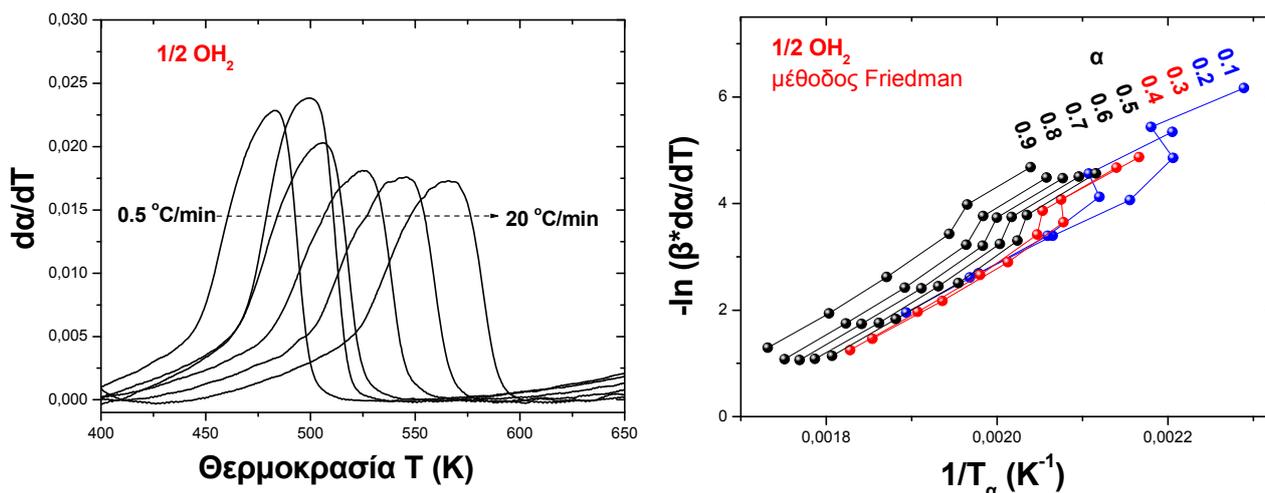
Η σύγκριση των μοντέλων OFW και KAS με την εφαρμογή τους στα κρυσταλλικά OH₂ του SepSp1 απεικονίζεται στις εικόνες 3.6 και 3.7 που ακολουθούν. Επίσης στην εικόνα 3.8 απεικονίζεται η εφαρμογή της διαφορικής εξίσωσης του Friedman (εξ. 3.3), παραγωγίζοντας τις καμπύλες α-T, για το πρώτο στάδιο απομάκρυνσης κρυσταλλικού OH₂. Η παραγωγή σε 1^η παράγωγο έγινε εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο Savitzky-Golay με εξομάλυνση 51 σημείων για την ευκρίνεια των κορυφών.



Εικόνα 3.6 Προσδιορισμός της εξάρτησης E_α - α για την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ στο σεπιόλιθο με την εφαρμογή των εξισώσεων Kissinger-Sunose-Akahira και Ozawa-Flynn-Wall.



Εικόνα 3.7 Προσδιορισμός της εξάρτησης E_α - α για την απομάκρυνση του δευτέρου κρυσταλλικού OH₂ στο σεπιόλιθο με την εφαρμογή των εξισώσεων Kissinger-Sunose-Akahira και Ozawa-Flynn-Wall.

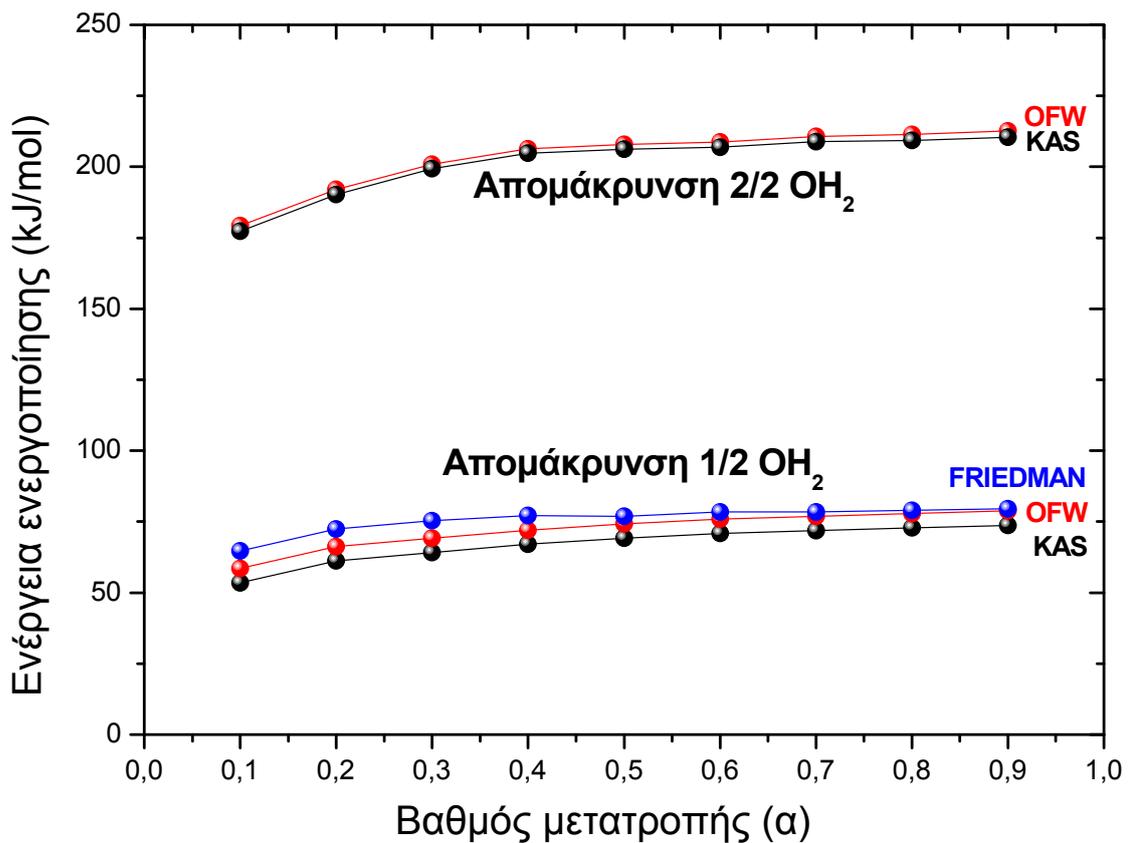


Εικόνα 3.8 Προσδιορισμός της εξάρτησης E_{α} - α για την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 στο σεπιόλιθο με την εφαρμογή της εξισώσης της διαφορικής μεθόδου του Friedman.

Όπως παρατηρούμε, οι καμπύλες των εικόνων 3.6 και 3.8-(δεξιά) δεν είναι ευθείες και συνεπώς δεν είναι εφικτό να προσδιορίσουμε από τις κλίσεις την τιμή της E_{α} σε κάθε βαθμό/ποσοστό α (μεταξύ 0.1 και 0.9) της αντίδρασης που σχετίζεται με την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 . Πιθανώς, η ισόθερμη στους 100 °C πριν την θέρμανση με σταθερό ρυθμό στις χαμηλότερες ταχύτητες (0.5, 1 και 2 °C/min) να ευθύνεται για αυτή την μη γραμμική συμπεριφορά. Όμως, καθώς ο βαθμός α αυξάνεται οι καμπύλες δείχνουν να ευθυγραμμίζονται. Επίσης, στην περίπτωση του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 (Εικόνα 3.7) οι καμπύλες, με εξαίρεση εκείνη που αντιστοιχεί σε θέρμανση με 1 °C/min (που φαίνεται να αποκλίνει σημαντικά), είναι πιο ευθυγραμμισμένες. Όλα αυτά ίσως αποτελούν ενδείξεις ότι η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 στο σεπιόλιθο είναι μια πιο σύνθετη/πολύπλοκη και ασταθής διαδικασία από την απομάκρυνση του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 .

Στην εικόνα 3.9 απεικονίζονται οι καμπύλες E_{α} - α για κάθε τύπο κρυσταλλικού OH_2 με την εφαρμογή των εξ. (3.3), (3.5) και (3.6). Για το πρώτο στάδιο απομάκρυνσης OH_2 εξαιρέθηκαν από τους υπολογισμούς τα δεδομένα με θέρμανση ανά 0.5, 1, 2 °C/min, και για το δεύτερο στάδιο δεν συνυπολογίστηκε η θέρμανση με 1 °C/min.

Αν και τα μοντέλα που συγκρίνονται στην προηγούμενη εικόνα δείχνουν να έχουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά, δεν αρκούν για ασφαλή συμπεράσματα. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι διαδικασίες που είναι γενικά αναστρέψιμες, όπως η αφυδάτωση, τείνουν να παρουσιάζουν μια μείωση της E_{α} όταν το α τείνει στη μονάδα η οποία συνδέεται με απομάκρυνση από την αρχική ισορροπία [Vya11]. Στο σεπιόλιθο παρατηρείται μάλλον το αντίθετο (εικόνα 3.9). Επομένως κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση του αν η αφυδάτωση αυτού του υλικού είναι μια πολύπλοκη διαδικασία (επικάλυψη σταδίων αποσύνθεσης) και με άλλα εργαλεία.



Εικόνα 3.9 Η εξάρτηση E_a -α για τους δύο τύπους κρυσταλλικού OH_2 στο σεπίδιλο *SepSp1* με την εφαρμογή διάφορων *isoconversional* μεθόδων.

B) Η μέθοδος του Kissinger

Η μέθοδος του Kissinger [Kis57] είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για τον προσδιορισμό ενεργειών ενεργοποίησης από δεδομένα με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Η βασική εξίσωση που την περιγράφει:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(-\frac{AR}{E} f'(a_m)\right) - \frac{E_a}{RT_{m,i}}, \quad (3.7)$$

προκύπτει υπό την μεγιστοποίηση του ρυθμού της αντίδρασης: $d^2\alpha/dt^2 = 0$. Δηλαδή οι $T_{m,i}$ είναι οι τιμές της θερμοκρασίας στα μέγιστα των καμπυλών $d\alpha/dT$. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από την ένωση των σημείων $(\ln(\beta/T_{m,i}^2), 1/RT_{m,i})$ όπως προκύπτουν από μετρήσεις με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης β . Όπως προαναφέρθηκε απαιτούνται τουλάχιστον τρία τέτοια σημεία για τον προσδιορισμό της E_a .

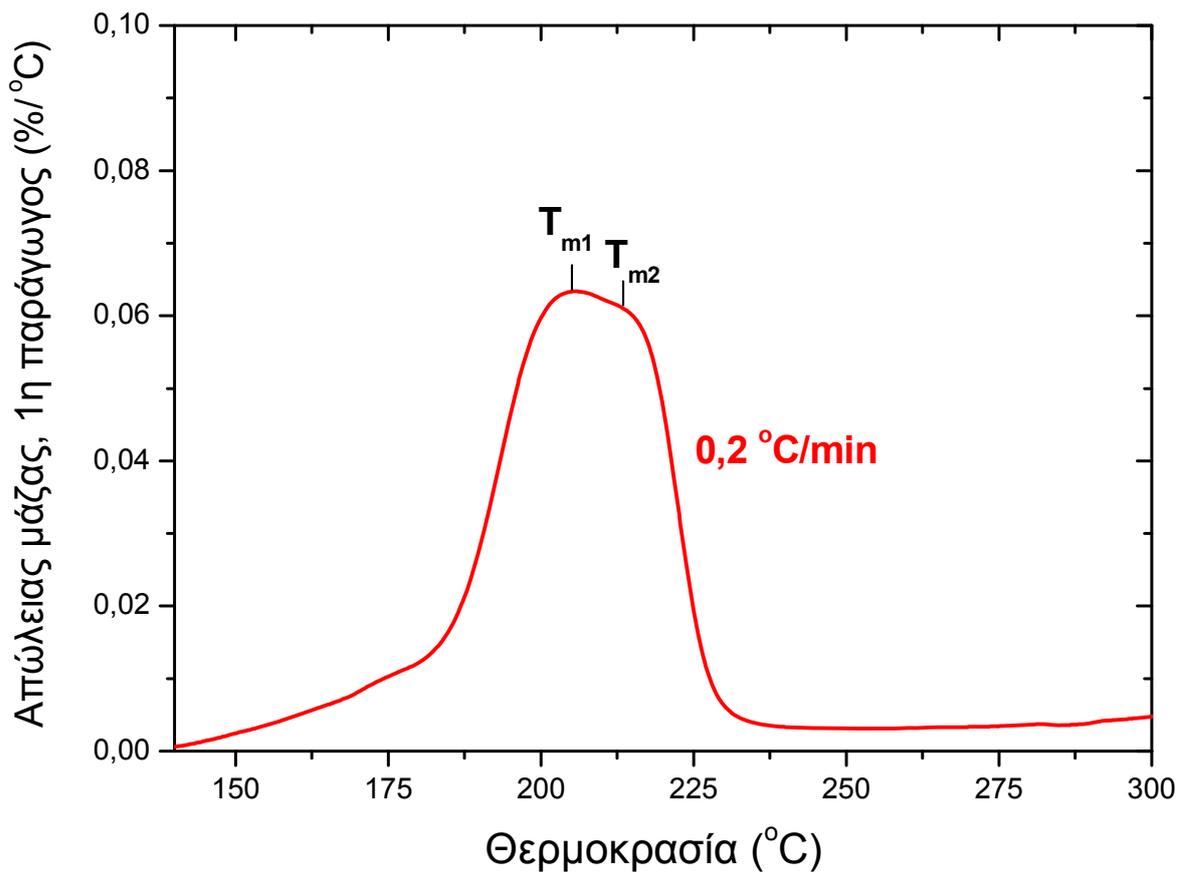
Η εφαρμογή της μεθόδου του Kissinger στο σεπιόλιθο, με θέρμανση σε ρυθμούς 0.5-20 °C/min (βλ. εικόνα 3.2 για την απομάκρυνση του ½ OH₂), για τα τρία στάδια αφυδάτωσης έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα: Οι διαδικασίες επιφανειακής και ζεολιθικής αφυδάτωσης δεν διακρίνονται και θεωρούνται ότι λαμβάνουν χώρα παράλληλα, με ενέργεια ενεργοποίησης $E_{\alpha} = 86 \pm 3$ kJ/mol. Τα δύο στάδια απομάκρυνσης των κρυσταλλικών OH₂ χαρακτηρίζονται από τις τιμές $E_{\alpha} = 102 \pm 5$ kJ/mol και $E_{\alpha} = 207 \pm 5$ kJ/mol αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με τις τιμές που δίνουν οι Kiyohiro et al. [Kiy89] για τα αντίστοιχα στάδια αφυδάτωσης σε άλλους σεπιόλιθους (Πίνακας 3.1) που επίσης μελετήθηκαν με τη μέθοδο του Kissinger.

Activation energy (E) of the first and second bound water dehydration steps for the Kuzuu and Eskisehir sepiolites

Sample	Activation energy E (kJ mol ⁻¹)	
	First dehydration step	Second dehydration step
Kuzuu	94	176
Eskisehir	106	170

Πίνακας 3.1. Οι τιμές της E_{α} όπως εξάγονται με εφαρμογή της μεθόδου του Kissinger για τα στάδια αφυδάτωσης των σεπιόλιθων 'Kuzuu' και 'Eskisehir'. [Kiy89]

Είναι εμφανείς οι μεγάλες διαφορές που προκύπτουν στις τιμές της E_{α} με την εφαρμογή isococonversional μεθόδων και της μεθόδου του Kissinger. Και αυτό μπορεί να οφείλεται στους περιορισμούς και τα μειονεκτήματα της τελευταίας ή και των δύο μεθόδων σε ότι αφορά τα υλικά που μελετάμε. Η μέθοδος του Kissinger μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δεδομένα που προκύπτουν από πειράματα σταθερού ρυθμού θέρμανσης και απαιτεί η παράγωγος $f'(\alpha_m)$ να είναι ανεξάρτητη του ρυθμού θέρμανσης. Επίσης δίνει μια μόνο τιμή για την E_{α} για οποιαδήποτε αντίδραση ανεξάρτητα από την πραγματική κινητική πολυπλοκότητα αυτής. Ωστόσο, θερμαίνοντας ένα δείγμα με πάρα πολύ αργό ρυθμό, ένα σύνθετο στάδιο μπορεί να διακριθεί στα επιμέρους του έστω και με ελάχιστη ευκρίνεια. Στο σεπιόλιθο αυτό συμβαίνει με θέρμανση ταχύτητας 0.2 °C/min (Εικόνα 3.10). Αυτή η παρατήρηση αποτέλεσε την αρχή για την μελέτη του σταδίου απομάκρυνσης του πρώτου OH₂ στο σεπιόλιθο, με πιο σύγχρονες μεθόδους θερμοβαρυτικής ανάλυσης για τον καλύτερο διαχωρισμό σύνθετων σταδίων. Η μελέτη αυτή είναι το αντικείμενο της επόμενης παραγράφου (§3.3).



Εικόνα 3.10 Διάκριση σύνθετου σταδίου αφυδάτωσης του σεπιολίθου *SerSp1* με πολύ αργό ρυθμό θέρμανσης (TGA).

3.3 Σύγχρονες μέθοδοι θερμοβαρυτικής ανάλυσης

3.3.1 Δυναμικός ρυθμός θέρμανσης (Hi-Res TGA)

Οι σύγχρονες συσκευές θερμοβαρυτικής ανάλυσης είναι εφοδιασμένες με εργαλεία υψηλής διακριτικής ικανότητας που επιτρέπουν τον καλύτερο διαχωρισμό των επικαλυπτόμενων σταδίων αποσύνθεσης κατά τη θέρμανση ενός υλικού. Η διάταξη Q500 της TA Instruments, στην οποία πραγματοποιήθηκαν όλες οι μετρήσεις του παρόντος, διαθέτει την επιλογή Hi-Res (πατέντα της TA Instruments) που περιγράφεται από την ακόλουθη γενική εντολή, μέσω της οποίας μπορεί να προγραμματιστεί ένα πείραμα δυναμικού ρυθμού θέρμανσης. [HiRes04, TA075]

Με μια εντολή Hi-Res ο ρυθμός θέρμανσης μεταβάλλεται δυναμικά, μέσα σε ένα εύρος ρυθμών θέρμανσης, ανταποκρινόμενος στην παράγωγο της αλλαγής της μάζας (%/min). Το εύρος των ρυθμών θέρμανσης ρυθμίζεται κάθε φορά επιλέγοντας την επιθυμητή μέγιστη ταχύτητα θέρμανσης (0.01 ως 200 °C/min). Η βασική εντολή περιλαμβάνει επίσης τη ρύθμιση της διακριτικής ικανότητας (resolution), σε μια αδιάστατη κλίμακα αριθμών από -8.0 ως 8.0. Τέλος, επιλέγεται η τελική θερμοκρασία

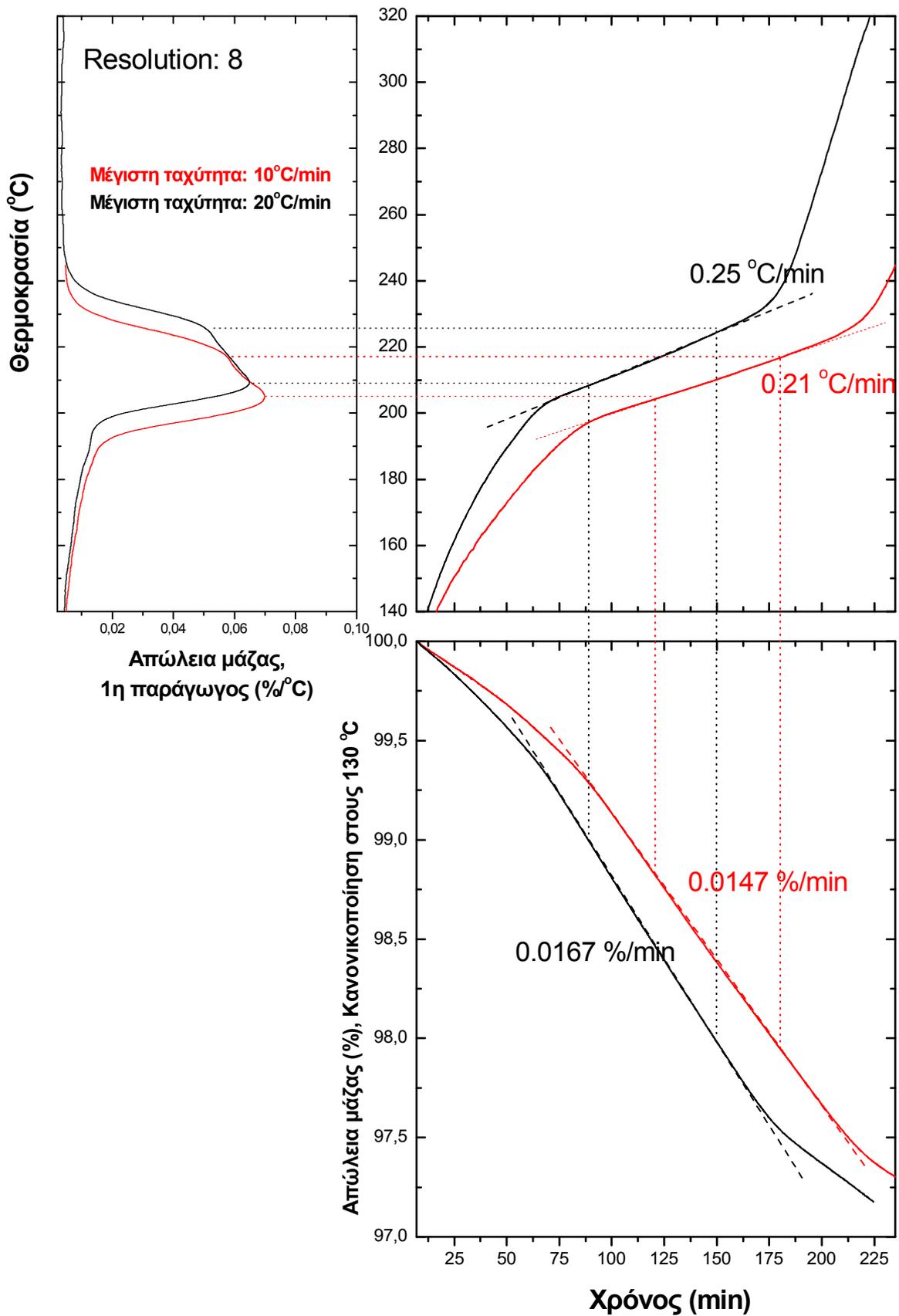
ως την οποία θερμαίνεται το δείγμα κάθε φορά (-200 ως 1000 °C). Καθώς ο ρυθμός απώλειας μάζας (%/min) αυξάνει σε ένα δυναμικό πείραμα, ο ρυθμός θέρμανσης μειώνεται. Μεγαλύτερες τιμές στην επιλογή της διακριτικής ικανότητας σημαίνουν μικρότερες τιμές στο ρυθμό απώλειας μάζας (%/min) και γενικά καταλήγουν σε αύξηση του χρόνου της μέτρησης. Το αντίθετο συμβαίνει για μικρότερες τιμές. Οι αρνητικές τιμές αυτής της παραμέτρου οδηγούν στη ρύθμιση της αντίδρασης με τρόπο ώστε ο ρυθμός απώλειας μάζας να παραμένει σταθερός (constant reaction rate), σε σημείο μάλιστα ψύξης των δειγμάτων με την πτώση της θερμοκρασίας όταν είναι απαραίτητο. Πειράματα αυτής της κατηγορίας παραμένουν υπό διερεύνηση και δεν αναλύονται εδώ περαιτέρω.

Επιπρόσθετο στάδιο της εντολής Hi-Res μπορεί να είναι και η ρύθμιση της αδιάστατης παραμέτρου της 'ευαισθησίας' (sensitivity), που ρυθμίζεται επίσης με την επιλογή ενός αριθμού μεταξύ 1.0 και 8.0, και χρησιμοποιείται για να ρυθμίσει την ανταπόκριση του αλγορίθμου της Hi-Res για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Και σε αυτή την εντολή, η επιλογή μεγαλύτερων τιμών οδηγεί στην αύξηση του χρόνου που ολοκληρώνεται μια μέτρηση.

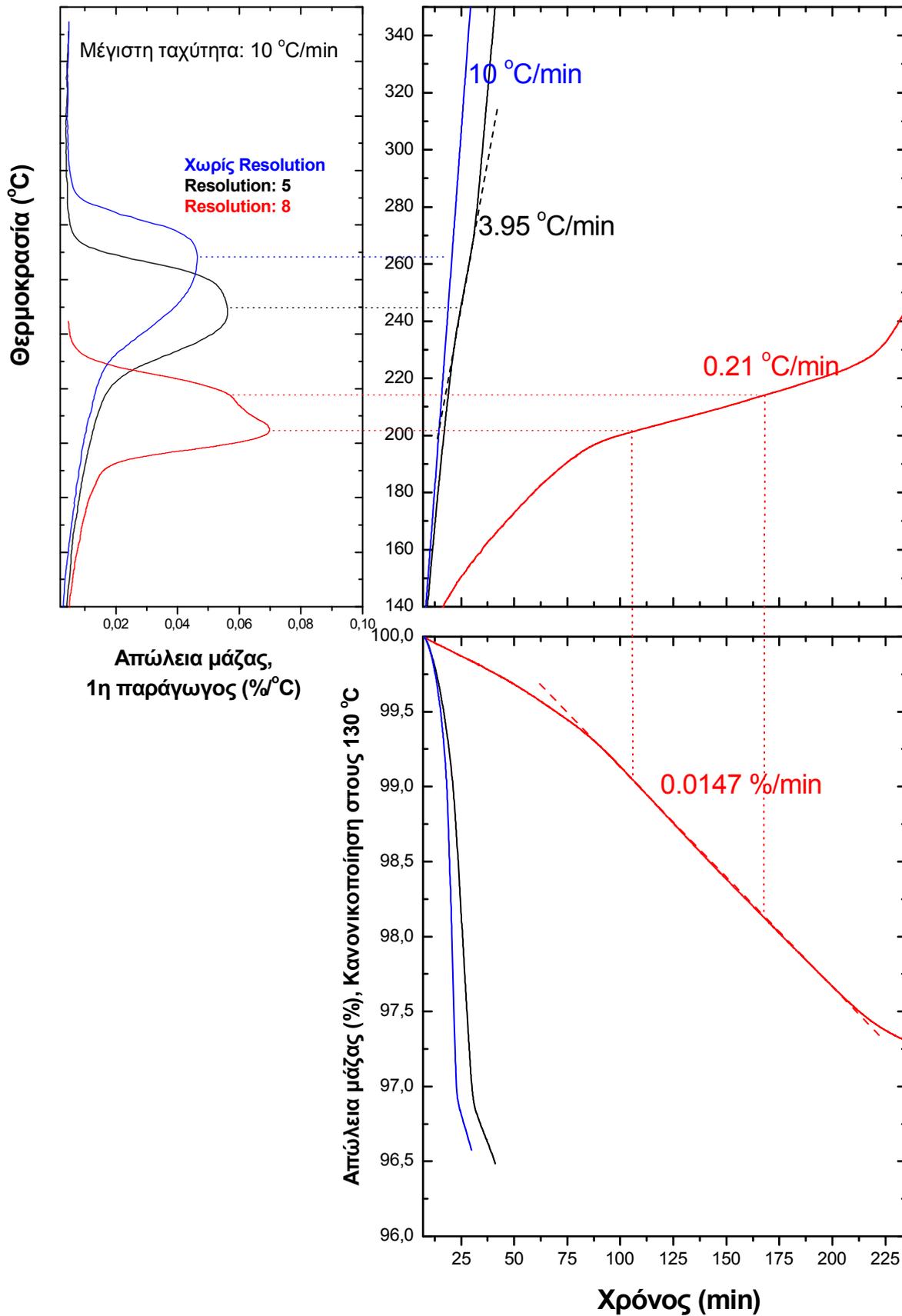
Η ρύθμιση της διακριτικής ικανότητας ελέγχει την θερμοκρασία στην οποία θα συμβεί μια μετάβαση (δηλ. το πόσο μακριά από την θεωρητική θερμοκρασία ισόθερμης αποσύνθεσης θα συμβεί) επιλέγοντας τον ρυθμό της αντίδρασης (%/min) στον οποίο μειώνεται ο ρυθμός θέρμανσης. Όσο πιο κοντά είναι η αντίδραση στην θερμοκρασία ισόθερμης αποσύνθεσης, τόσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός της αντίδρασης και τόσο πιο πολύ χρόνο θα χρειαστεί η αντίδραση για να ολοκληρωθεί.

Η ρύθμιση της ευαισθησίας ελέγχει την ανταπόκριση του συστήματος Hi-Res στις αλλαγές του ρυθμού της αντίδρασης (%/min). Όσο πιο μεγάλες είναι οι τιμές αυτής της παραμέτρου τόσο πιο 'ευαίσθητο' γίνεται το σύστημα στις μικρές αλλαγές στο ρυθμό της αντίδρασης (και οι κορυφές στα TGA γραφήματα εμφανίζονται πιο οξείες). Όσο πιο μικρή γίνεται αυτή η παράμετρος τόσο πιο πολύ εμποδίζεται αυτή η ανταπόκριση.

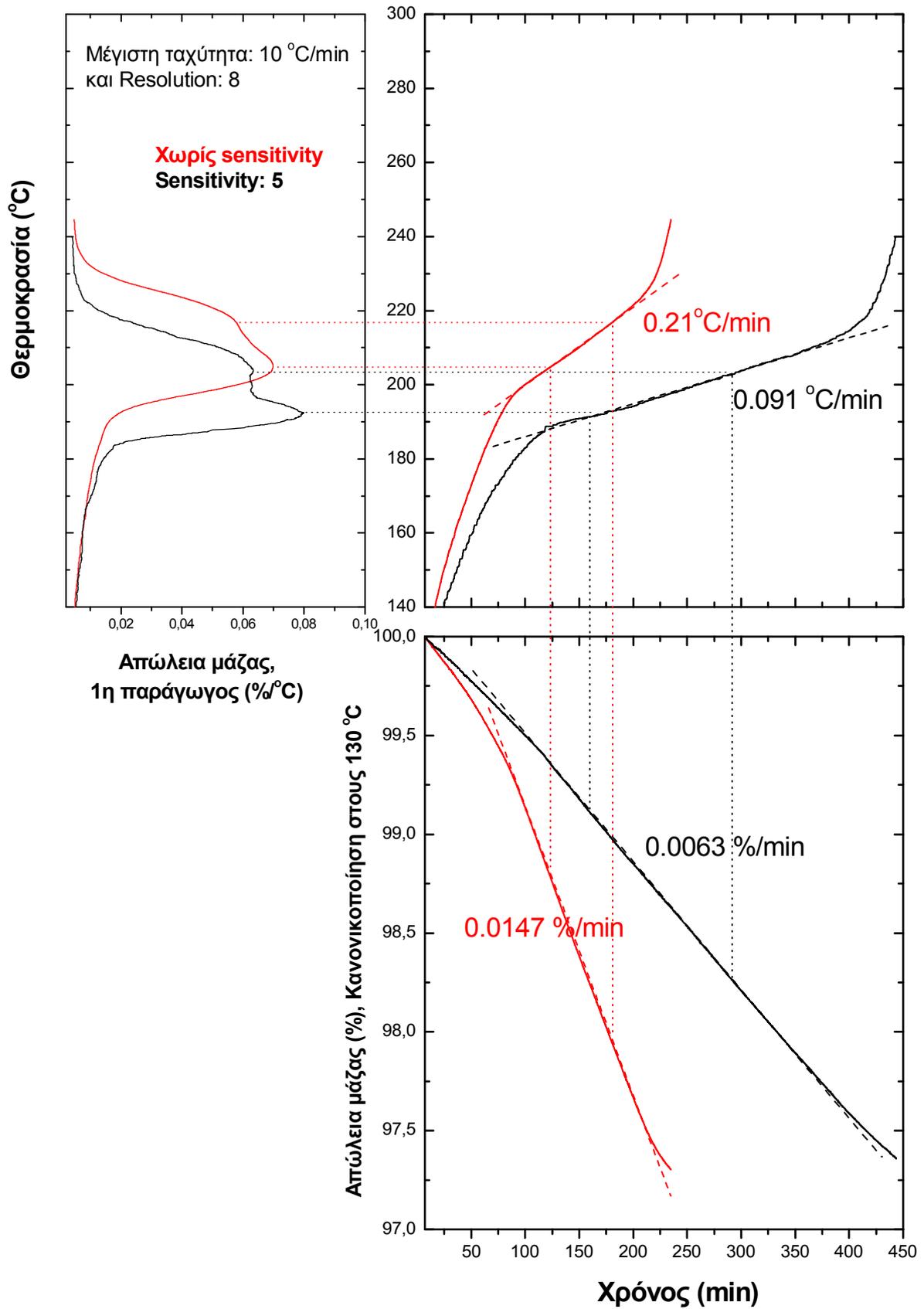
Στις εικόνες 3.11-3.13 που ακολουθούν παρουσιάζονται αποτελέσματα με δυναμικό ρυθμό θέρμανσης για το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 του σεπιόλιθου SepSp1. Στην εικόνα 3.11 απεικονίζεται η εξάρτηση του ρυθμού θέρμανσης και του χρόνου ολοκλήρωσης της αντίδρασης από την επιλογή του μέγιστου ρυθμού θέρμανσης που επιτρέπεται στο σύστημα, με σταθερή την τιμή της διακριτικής ικανότητας και χωρίς να υπεισέρχεται στο πρόγραμμα η παράμετρος της ευαισθησίας. Ο χρόνος που μπορεί να εξοικονομηθεί, θέτοντας ένα μεγαλύτερο όριο στο ρυθμό θέρμανσης, είναι ουσιαστικά αμελητέος αφού το σύστημα φαίνεται να προσαρμόζεται στο ρυθμό της αντίδρασης με δεδομένη υψηλή διακριτική ικανότητα. Η ελάττωση του δείκτη της διακριτικής ικανότητας όμως, αν και επιφέρει κέρδος στο χρόνο του πειράματος, δεν επιτρέπει σαφή διάκριση των επικαλυπτόμενων σταδίων (Εικόνα 3.12). Η ρύθμιση της παραμέτρου της ευαισθησίας προϋποθέτει πάντα την ρύθμιση της διακριτικής ικανότητας αλλά μπορεί και αυτή να αυξήσει σημαντικά τον χρόνο του πειράματος προκειμένου το αποτέλεσμα στο διαχωρισμό των σταδίων να είναι



Εικόνα 3.11 Διάκριση σύνθετου σταδίου αφυδάτωσης κρυσταλλικού OH_2 στο σεπίλιθο με Hi-Res TGA. Η οριοθέτηση του μέγιστου ρυθμού θέρμανσης και η επίδρασή της στην ολοκλήρωση της αντίδρασης της αφυδάτωσης με δεδομένη υψηλή διακριτική ικανότητα.



Εικόνα 3.12 Διάκριση σύνθετου σταδίου αφυδάτωσης κρυσταλλικού OH_2 στο σεπίόλιθο με Hi-Res TGA. Οι επιπτώσεις της μεταβολής της παραμέτρου της διακριτικής ικανότητας.



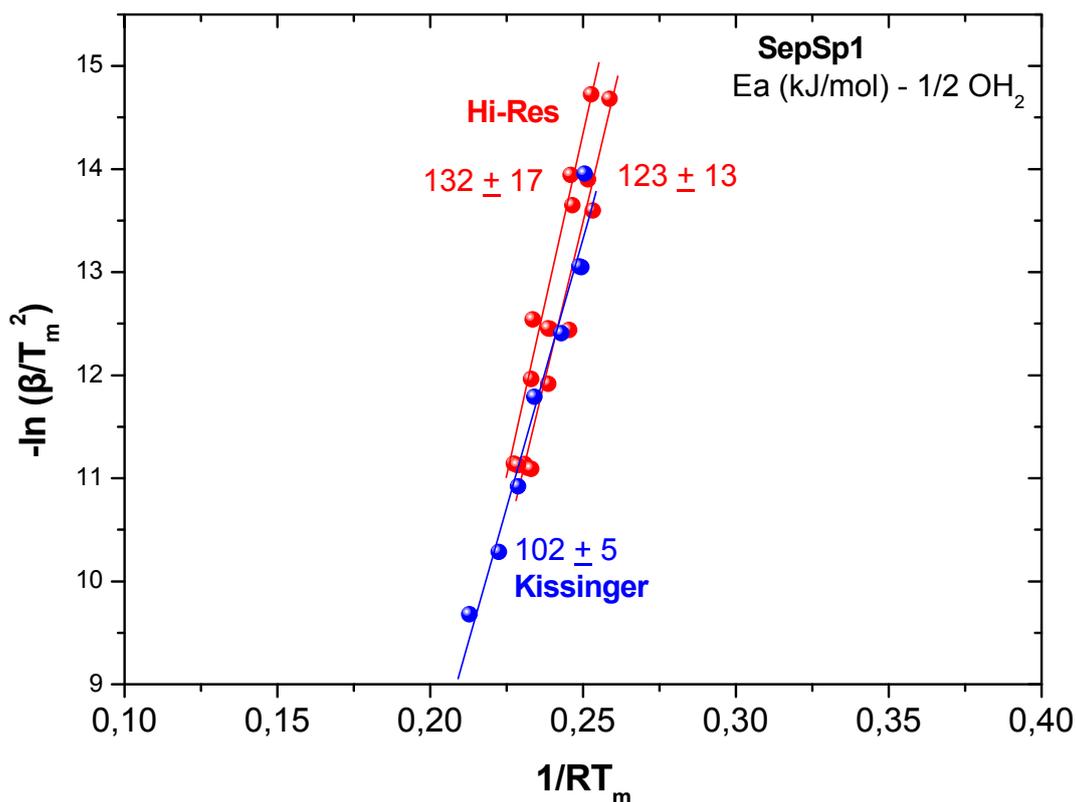
Εικόνα 3.13 Διάκριση σύνθετου σταδίου αφυδάτωσης κρυσταλλικού OH_2 στο σεπίδιθο με Hi-Res TGA. Οι επιπτώσεις της μεταβολής της παραμέτρου της ευαισθησίας με δεδομένη υψηλή διακριτική ικανότητα.

ικανοποιητικό (Εικόνα 3.13). Συνοψίζοντας όμως όλα αυτά, το σημαντικό είναι ότι ένα πείραμα με δυναμικό ρυθμό θέρμανσης, μπορεί να μας δώσει περισσότερες πληροφορίες για το υλικό που μελετάται και να αποκαλύψει μηχανισμούς που με πιο συμβατικά μέσα δεν διακρίνονται. Στην περίπτωση του σεπιόλιθου, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη δύο επικαλυπτόμενων σταδίων που συνδέονται με την αφυδάτωση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 . Ο τριοκταεδρικός σεπιόλιθος είναι, όπως προαναφέρθηκε, καθαρά μαγνησιούχος, και η εμφάνιση αυτού του σύνθετου μηχανισμού ίσως είναι ένδειξη της ύπαρξης τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη που επίσης είναι μαγνησιούχος.

Στην βιβλιογραφία, ποιοτικά μόνον αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης με δυναμικό και ελεγχόμενο ρυθμό έχουν δημοσιευτεί για ατταπουλγίτη (ή παλυγορσκήτη) [Vág08]. Οι συγγραφείς εκεί αναφέρονται στην καλύτερη διάκριση των σταδίων αφυδάτωσης αλλά δεν δίνουν σαφείς πληροφορίες για την σύσταση του παλυγορσκήτη ώστε να μπορούμε να προβούμε σε σύγκριση σεπιόλιθου και παλυγορσκήτη με αυτές τις μεθόδους. Επίσης οι Frost et al. [Fro03] έχουν δείξει κάποια ποιοτικά αποτελέσματα για σεπιόλιθους και παλυγορσκήτες με θερμική ανάλυση ελεγχόμενου ρυθμού και DSC. Σε αυτή την εργασία ωστόσο ο διαχωρισμός των σταδίων που συνδέονται με την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 φαίνεται να προκύπτει με μεθόδους deconvolution που δεν θεωρούνται ιδιαίτερα αξιόπιστες.

Όπως φαίνεται στις εικόνες 3.11-3.13, στα πειράματα με δυναμικό ρυθμό θέρμανσης, η ταχύτητα θέρμανσης που προκύπτει στην περιοχή θερμοκρασιών όπου ενεργοποιείται η απώλεια μάζας είναι σχεδόν γραμμική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή κινητικών μεγεθών. Οι πρώτοι που δημοσίευσαν κινητικά αποτελέσματα με δυναμικό ρυθμό θέρμανσης σε TGA είναι οι Salin και Seferis [Sal92] για το πολυμερές EVA. Από τα ζεύγη τιμών $[\ln(Hr/T^2), 1/T]$, όπου Hr είναι ο ρυθμός θέρμανσης στις κορυφές της $1^{ης}$ παραγωγού ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και T η αντίστοιχη θερμοκρασία του μεγίστου αυτών των κορυφών, δηλ. με τρόπο ανάλογο εκείνου της μεθόδου του Kissinger, είναι δυνατόν να προκύψουν τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης. Να σημειωθεί ωστόσο ότι οι αρχές στις οποίες βασίζεται η εξίσωση του Kissinger δεν είναι οι ίδιες με αυτές της εξίσωσης που χρησιμοποιούν οι Seferis και Salin.

Όπως είδαμε στις εικόνες 3.11-3.13 για το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 στο σεπιόλιθο, με Hi-Res TGA προκύπτουν δύο κορυφές και από την συλλογή δεδομένων σε ένα εύρος πραγματικών ρυθμών θέρμανσης 0.09-4.06 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ αποκτήθηκε για κάθε μια από αυτές τις κορυφές η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης. Στην εικόνα 3.14 συγκρίνονται οι τιμές αυτών των ενεργειών με εκείνη που δόθηκε από την εφαρμογή της μεθόδου του Kissinger. Οι όποιες διαφορές προκύπτουν φαίνεται να εμπίπτουν στα όρια των σφαλμάτων αλλά το ενδιαφέρον σε αυτή την εικόνα είναι ότι το ένα στάδιο δείχνει να αναλύεται σε άλλα δύο που έχουν παρεμφερείς τιμές Ea.



Εικόνα 3.14 Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του σταδίου απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ στο σεπιόλιθο. Με τη μέθοδο του Kissinger η αντίδραση φαίνεται να πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, ενώ από δεδομένα Hi-Res TGA προκύπτει ότι η αντίδραση είναι πιο σύνθετη.

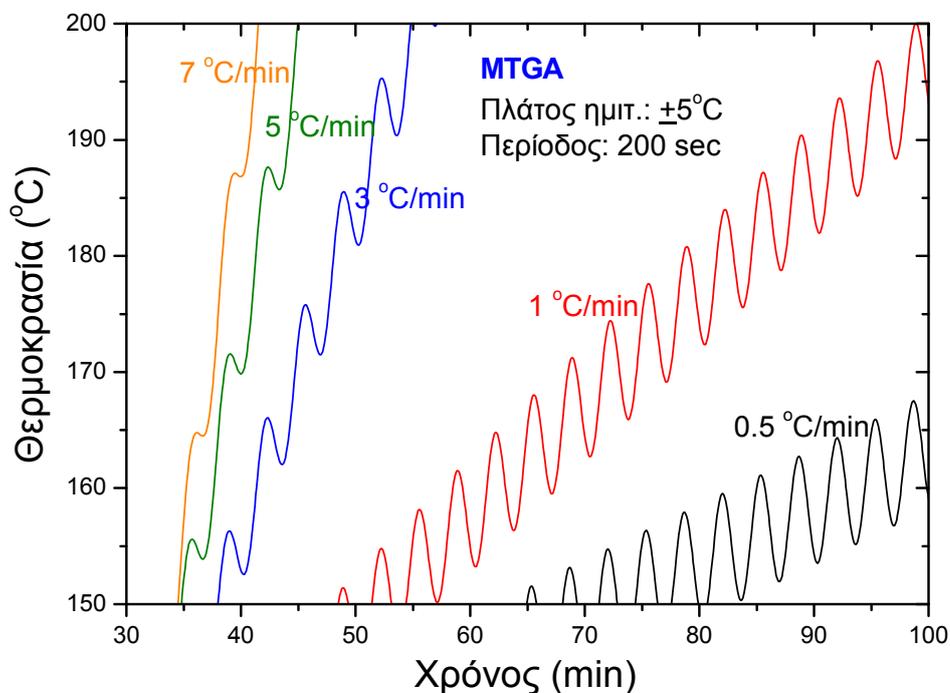
3.3.2 Modulated TGA (MTGA)

Ένας άλλος τρόπος για την εξαγωγή κινητικών πληροφοριών από αντιδράσεις, είναι μέσω της τεχνικής διαμορφωμένης (modulated) TGA (MTGA). Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη χρήση ενός ημιτονοειδούς ρυθμού θέρμανσης και το σήμα που συλλέγεται ως αποτέλεσμα της απώλειας μάζας υφίσταται αποσυνέλιξη (deconvolution). Το πλεονέκτημα της MTGA είναι ότι θεωρητικά αρκεί ένα μόνο πείραμα για τον προσδιορισμό των κινητικών μεγεθών.

Πρακτικά, στην τεχνική MTGA ένα πρόγραμμα ταλαντούμενης θερμοκρασίας υπερτίθεται σε ένα πρόγραμμα γραμμικού ρυθμού θέρμανσης (Εικόνα 3.15). Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός ταλαντούμενου ρυθμού απώλειας μάζας (Εικόνα 3.16) από τον οποίο μπορούν να εξαχθούν οι κινητικές πληροφορίες (Εικόνα 3.17). Στη τεχνική της modulated TGA η ενέργεια ενεργοποίησης προκύπτει από την εξίσωση:

$$E = \frac{R(T^2 - A^2)L}{2A}, \quad (3.8)$$

όπου T είναι η μέση θερμοκρασία, A το πλάτος της θερμοκρασίας, και $L = \ln(\alpha_p / \alpha_v)$ είναι ο λόγος του φυσικού λογάριθμου του μέγιστου και ελάχιστου ρυθμού απώλειας μάζας που λαμβάνεται σε συνεχόμενους μισούς κύκλους του ημιτονοειδούς κύματος. Η εξίσωση (3.8) μπορεί να θεωρηθεί ως μια model-free εξίσωση καθώς δεν εξαρτάται από τη γνώση του κινητικού μοντέλου για τον υπολογισμό της. [TA248]

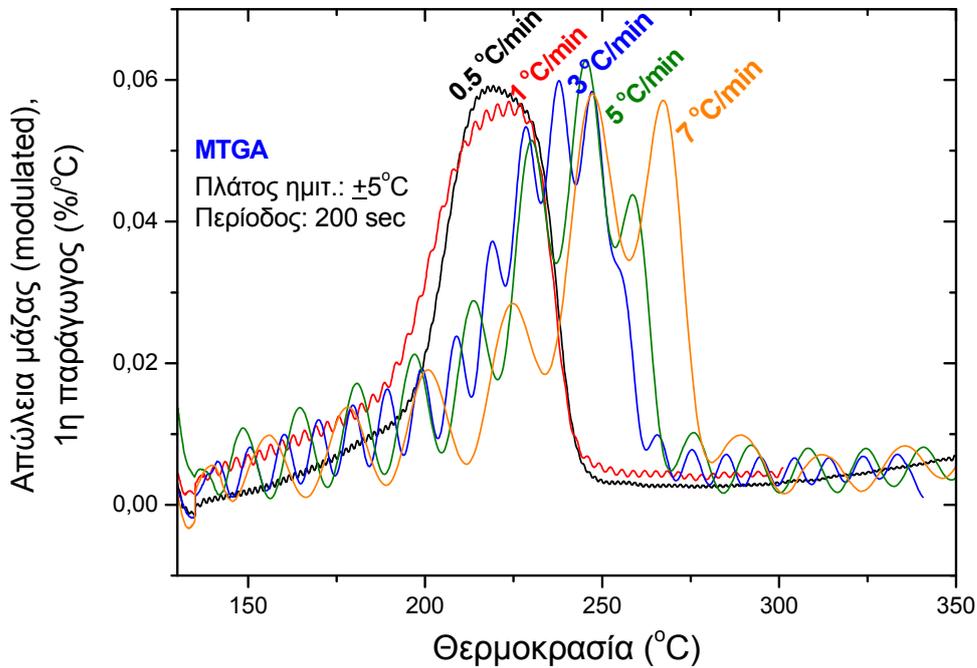


Εικόνα 3.15 Προγράμματα ταλαντούμενης θερμοκρασίας με την εφαρμογή της τεχνικής MTGA στο σεπιόλιθο.

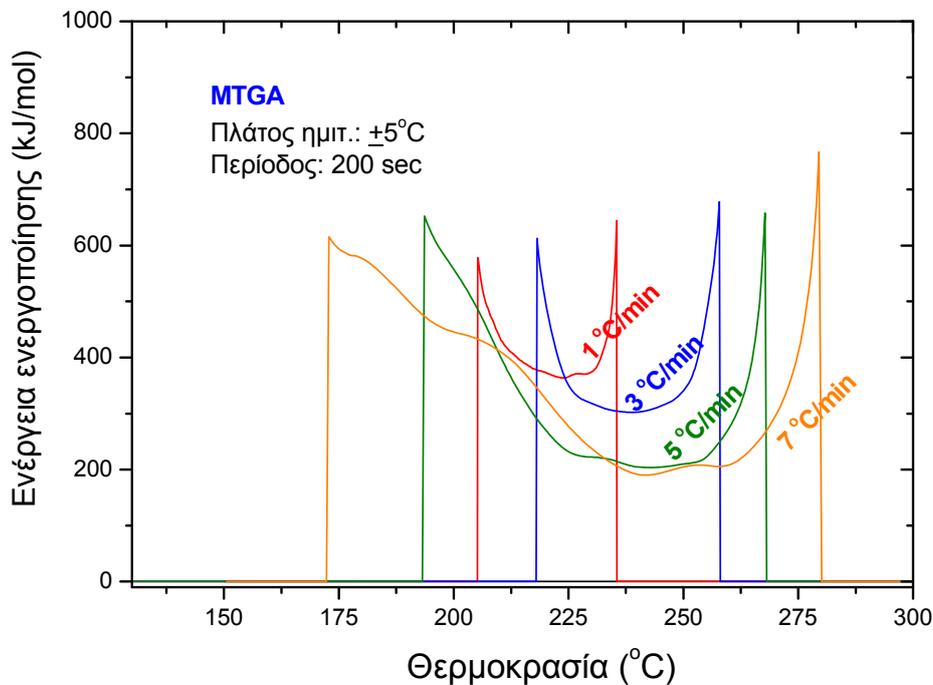
Οι τιμές των μεγεθών T , A και L της εξίσωσης (3.8) λαμβάνονται από την αποσυνέλιξη του σήματος του προγράμματος της ταλαντούμενης θερμοκρασίας και του τελικού ταλαντούμενου ρυθμού απώλειας μάζας μέσω real-time discrete Fourier transform, (DFT). Η χρήση του DFT επιτρέπει τον συνεχόμενο καθορισμό των κινητικών παραμέτρων οι οποίες αποθηκεύονται στο αρχείο δεδομένων κάθε βήματος συλλογής δεδομένων μαζί με τις ακατέργαστες πειραματικές πληροφορίες. Επιπλέον, η διαθεσιμότητα αυτών των παραμέτρων σε πραγματικό χρόνο επιτρέπει να χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των πειραματικών συνθηκών ή να απεικονίζονται συναρτήσει άλλων σημαντικών πειραματικών παραμέτρων. (Περισσότερα για τη θεωρία της MTGA βλ. [Bla98, Mam02, Mam04]).

Στις εικόνες 3.15-3.17 παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα της εφαρμογής της τεχνικής MTGA για το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 στο σεπιόλιθο SepSp1. Αν και γενικά αναφέρεται ότι τα αποτελέσματα για τις κινητικές σταθερές με αυτή την τεχνική έρχονται σε καλή συμφωνία με αυτά των τεχνικών που χρησιμοποιούν πολλαπλούς σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης, στα πειράματά μας δεν παρατηρήσαμε κάτι τέτοιο. Παρατηρώντας τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης E_a

που προκύπτουν με την εφαρμογή της MTGA (200-400 kJ/mol, εικόνα 3.17) συμπεραίνουμε ότι αυτές δεν πλησιάζουν τις τιμές E_a που είδαμε να εξάγονται από τις συμβατικές τεχνικές TGA (Kissinger: ~ 100 kJ/mol).



Εικόνα 3.16 Ο ταλαντούμενος ρυθμός απώλειας μάζας από πειράματα MTGA στο σεπιόλιθο *SepSp1*.



Εικόνα 3.17 Τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 στο σεπιόλιθο με την εφαρμογή προγραμμάτων MTGA.

Στα πειράματα MTGA (Εικόνες 3.15-3.17) επιλέξαμε το ημιτονοειδές κύμα της θερμοκρασίας, που υπερτίθεται στο πρόγραμμα του σταθερού ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας με την οποία θερμαίνεται το δείγμα, να έχει πλάτος $A = \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Η επιλογή αυτής της τιμής σύμφωνα με την βιβλιογραφία [Fly76, Dic82, Bla98] είναι μια καλή σύμβαση για τα πειράματα MTGA. Επίσης, επιλέξαμε να κρατήσουμε σταθερή την περίοδο P αυτού του κύματος στα 200 sec, και αρχίσαμε να παρατηρούμε την επίδραση που έχει στις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης η μεταβολή του σταθερού ρυθμού θέρμανσης β ($\beta=0.5-7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο πιο γρήγορα θερμαίνεται το δείγμα τόσο μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a της αντίδρασης που μελετάται, και οι μεγάλες διαφορές που προκύπτουν στις τιμές αυτής της ενέργειας επιφέρουν σύγχυση (Εικόνα 3.17). Η σωστή επιλογή των μεγεθών A , P και β , ανάλογα με το υλικό που μελετάται και στην θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία μελετάται, έχει ιδιαίτερη βαρύτητα προκειμένου το αποτέλεσμα στην τιμή της E_a που θα προκύψει να έχει κάποιο φυσικό νόημα.

Όπως αναφέρουν οι Blaine και Hahn [Bla98], από την εφαρμογή της MTGA σε πολυμερή (EVA), η επιλογή του ρυθμού θέρμανσης β σε ένα πείραμα MTGA έχει τα ίδια αποτελέσματα με εκείνα των πειραμάτων σταθερού ρυθμού θέρμανσης στις παραδοσιακές τεχνικές TGA. Δηλαδή, ταχύτεροι ρυθμοί θέρμανσης μειώνουν τον χρόνο μιας μέτρησης, ενώ παράλληλα μειώνεται η διακριτική ικανότητα στα αποτελέσματα. Το αντίστροφο συμβαίνει με αργότερους ρυθμούς θέρμανσης. Ωστόσο, στα πειράματα MTGA η συνιστώσα του ρυθμού θέρμανσης έχει μια παραπάνω σημασία. Ο ρυθμός αυτός συμβάλλει στον αριθμό των ταλαντωτικών κύκλων που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης. Προκειμένου να εξαχθούν αποδεκτές τιμές της E_a , απαιτείται ένας ελάχιστος αριθμός τέτοιων κύκλων. Ένα χρήσιμο εργαλείο για τον καθορισμό του κατάλληλου ρυθμού θέρμανσης αποτελεί η παρατήρηση του εύρους ($T_{1/2}$, $^\circ\text{C}$), στο μισό ύψος, της καμπύλης 1^{ns} παραγώγου της απώλειας μάζας ($\%/^\circ\text{C}$) ενός συμβατικού πειράματος TGA με σταθερό ρυθμό θέρμανσης $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Ένας μέγιστος ρυθμός θέρμανσης β πρέπει να επιλέγεται ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη του ελαχίστου των 5 κύκλων μέσα στο εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής $T_{1/2}$. Δηλαδή η εξίσωση που πρέπει να ικανοποιείται είναι η εξής:

$$\beta = T \cdot 60 \text{ sec}/\text{min}/(PN) \quad (3.9)$$

όπου P η περίοδος και N ο αριθμός των κύκλων.

Στα πειράματά μας η εξίσωση (3.9) φαίνεται να ικανοποιείται για αργούς ρυθμούς θέρμανσης ($0.5-2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που προκύπτουν είναι της τάξης των $300 \text{ kJ}/\text{mol}$ και άνω και δεν συμφωνούν με τα αποτελέσματα των παραδοσιακών τεχνικών TGA που περιγράφονται πιο πριν. Και είναι επίσης παράδοξο το γεγονός ότι για ταχύτερους ρυθμούς ($3.0-7.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) οι τιμές της E_a ($\sim 200 \text{ kJ}/\text{mol}$) φαίνεται να πλησιάζουν περισσότερο τις αντίστοιχες τιμές των παραδοσιακών τεχνικών TGA. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι το στάδιο αφυδάτωσης το οποίο μελετήθηκε είναι σύνθετο, και δεν είναι σαφές αν η τεχνική μπορεί να δώσει, με τα

μαθηματικά εργαλεία που χρησιμοποιεί, αποτελέσματα για πολύπλοκες αντιδράσεις με επικαλυπτόμενα στάδια. Επίσης, οι επιπτώσεις της μεταβολής των παραμέτρων A και P, που δεν μελετήθηκαν εκτενώς εδώ, για αυτό το σύνθετο στάδιο, ίσως έχει ενδιαφέρον να μελετηθούν για την βελτίωση της τεχνικής.

Σε κάθε περίπτωση όμως, η τεχνική MTGA, καθώς και παρόμοιες εξελισσόμενες τεχνικές (π.χ. συνδυασμός MTGA με Hi-Res TGA), παρουσιάζει ενδιαφέρον, αφού μπορεί να παρέχει κινητικά δεδομένα μέσα από μια μόνο μέτρηση, κάτι το οποίο δεν είναι εφικτό με τις συμβατικές μεθόδους TGA όπου απαιτείται η εφαρμογή τουλάχιστον τριών προγραμμάτων θέρμανσης.

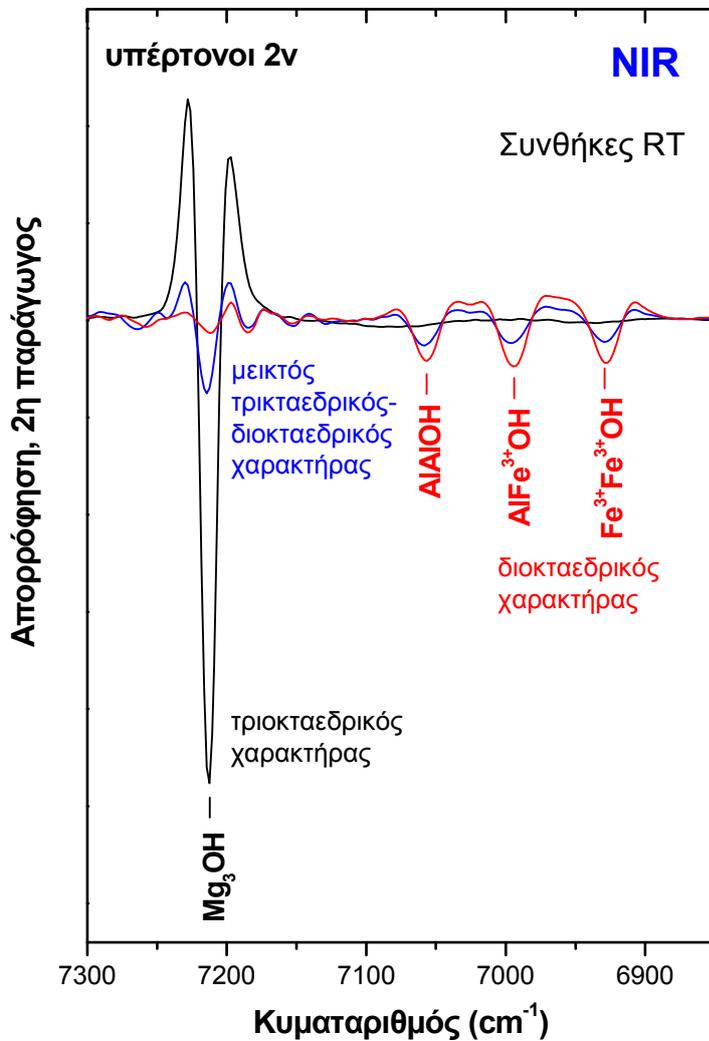
3.4 Κινητική μελέτη αφυδάτωσης σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη

Από τις μεθόδους που περιγράφονται στην προηγούμενη παράγραφο, για τον προσδιορισμό των κινητικών μεγεθών των σταδίων αφυδάτωσης του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη, ως πιο κατάλληλη για την διεξαγωγή συγκριτικής μελέτης σε δείγματα αυτής της οικογένειας υλικών κρίθηκε η μέθοδος του Kissinger. Η μέθοδος φάνηκε να παρέχει ταχύτερα αποτελέσματα και συγκρίσιμα με την βιβλιογραφία, που δείχνουν να έχουν και κάποιο φυσικό νόημα.

Η επιλογή των δειγμάτων έγινε με βάση το ποσοστό του τριοκταεδρικού και διοκταεδρικού τους χαρακτήρα. Τα ποσοστά αυτά μπορούν να προσδιοριστούν μέσω μιας διαδικασίας ποσοτικοποίησης που χρησιμοποιεί την ένταση των κορυφών κατάλληλων δεικτών που εμφανίζονται στα NIR φάσματα των αντίστοιχων δειγμάτων και έχει ελεγχθεί και, όπου απαιτείται, βαθμονομηθεί με ανεξάρτητα δεδομένα αναλυτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας [Chry09]. Για λόγους οικονομίας αυτή η διαδικασία δεν περιγράφεται εδώ περαιτέρω. Ενδεικτικά όμως στην εικόνα 3.18 παρουσιάζονται αυτοί οι δείκτες όπως διακρίνονται στα NIR φάσματα της 2^{ης} παραγωγού της απορρόφησης στην περιοχή 6850-7300 cm^{-1} . Η ένταση της κορυφής στους 7213 cm^{-1} είναι ανάλογη του ποσοστού του τριοκταεδρικού χαρακτήρα, ενώ οι κορυφές στους 7057, 6994 και 6928 cm^{-1} περίπου, είναι αθροιστικά ενδεικτικές του διοκταεδρικού χαρακτήρα μιας αργίλου.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετήθηκε η αφυδάτωση αρκετών δειγμάτων, με γνωστά τα τριοκταεδρικά και διοκταεδρικά ποσοστά τους (y και x), όπως αυτά περιγράφονται σε αντιστοιχία με τον χημικό τύπο των αργίλων (βλ. Κεφ.1). Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται κάποια αντιπροσωπευτικά δείγματα των οποίων η ανάλυση ως προς τις κινητικές παραμέτρους ακολουθεί στη συνέχεια. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται αποτελέσματα τριών σεπιόλιθων και τριών παλυγορσκήτων. Αν και οι σεπιόλιθοι (SepSp1, Cab και Pangel-S9) δεν διαχωρίζονται μεταξύ τους με τις φασματοσκοπικές τεχνικές, καθότι είναι όλοι μαγνησιούχοι/τριοκταεδρικοί, η συγκριτική μελέτη τους με θερμική ανάλυση παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον. Και αυτό επειδή ενδέχεται να παρουσιάζουν μεταξύ τους διαφορές, όπως είναι για παράδειγμα η

μορφολογία και το πορώδες τους [Suá12] που περιγράφονται και στο κεφάλαιο 1. Σε ότι αφορά τους τρεις παλυγορσκίτες, από μετρήσεις με φασματοσκοπία εγγύς υπερέυθρου, προκύπτει ότι ο ένας είναι καθαρά διοκταεδρικός (GR1) ενώ οι άλλοι δύο έχουν μεικτό τριοκταεδρικό-διοκταεδρικό χαρακτήρα (GR2, RDMXA) και μάλιστα με αρκετά υψηλό τριοκταεδρικό ποσοστό.



Εικόνα 3.18

Χαρακτηρισμός αργίλων ως προς τα ποσοστά τριοκταεδρικού και διοκταεδρικού χαρακτήρα.

Τριοκταεδρικά και διοκταεδρικά ποσοστά δειγμάτων		
SepSp1	Τριοκταεδρικοί σεπιόλιθοι: $y = 1, x = 0$	
Cab		
Pangel-S9		
RDMXA	$y = 0.63, x = 0.73$	Μεικτός Τριοκταεδρικός-διοκταεδρικός χαρακτήρας
GR2	$y = 0.45, x = 0.47$	
GR1	Διοκταεδρικός παλυγορσκίτης: $y = 0.07, x = 0.47$	

Πίνακας 3.2 Τριοκταεδρικός και διοκταεδρικός χαρακτήρας δειγμάτων. Οι τιμές x, y αντιστοιχούν στον τύπο $y\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$.

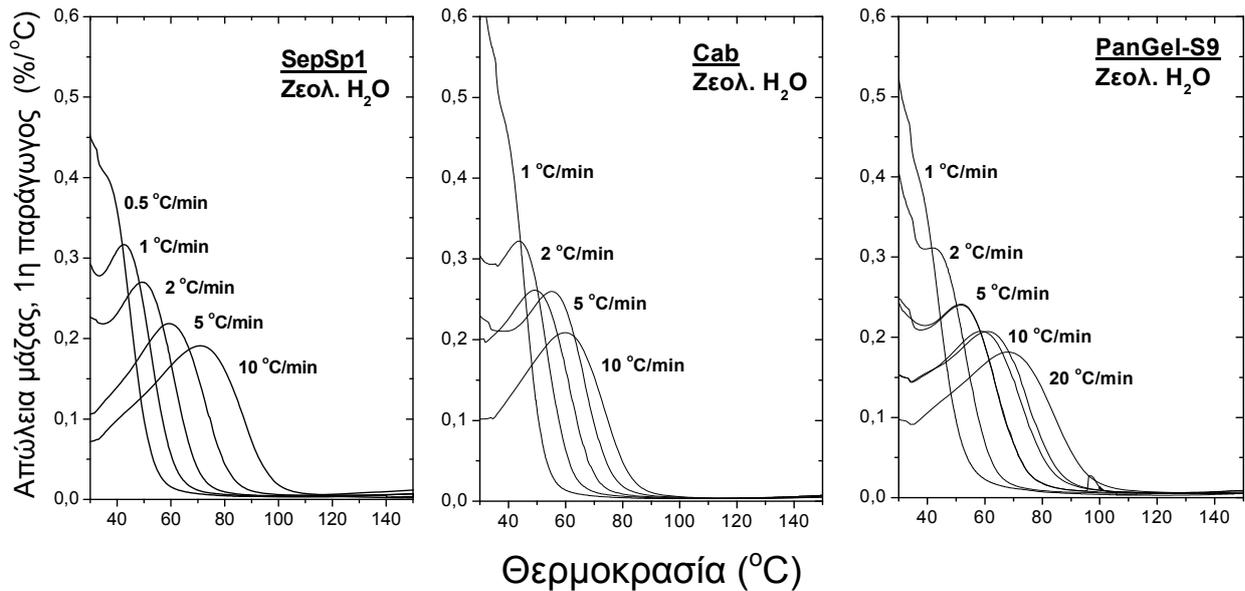
Σε αυτή την εργασία, με αυτά τα δείγματα γίνεται προσπάθεια μελέτης του πολυσωματικού μοντέλου σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη [Sta11]. Για πρώτη φορά παρουσιάζονται δύο νέα δείγματα σεπιόλιθου (Cab και Pangel-S9, $y=1$ ή $y'\approx 1$), καθώς και ένας παλυγορσκήτης με εξαιρετικά υψηλό τριοκταεδρικό ποσοστό (RDMXA, $y=0.63$ ή $y'=0.46$). Τα δείγματα αυτά συγκρίνονται με τα υπόλοιπα δείγματα που έχουν μελετηθεί και πριν (SepSp1: $y=1$ ή $y'\approx 1$, GR1: $y=0.07$ ή $y'=0.04$, και GR2: $y=0.45$ ή $y'=0.29$) [Gio07, Chry09].

Όπως προαναφέρθηκε, η ζεολιθική αφυδάτωση των αργίλων είναι λίγο δύσκολο να μελετηθεί με την τεχνική της θερμοβαρυτικής ανάλυσης λόγω των μεταβλητών συνθηκών σχετικής υγρασίας στην ατμόσφαιρα που την επηρεάζουν άμεσα. Σε συνήθεις συνθήκες RT η ποσότητα του ζεολιθικού H_2O στις σήραγγες των αργίλων μπορεί να μεταβάλλεται γιατί οι δεσμοί που συγκρατούν H_2O αυτού του είδους μέσα στις σήραγγες είναι αρκετά ασθενείς.

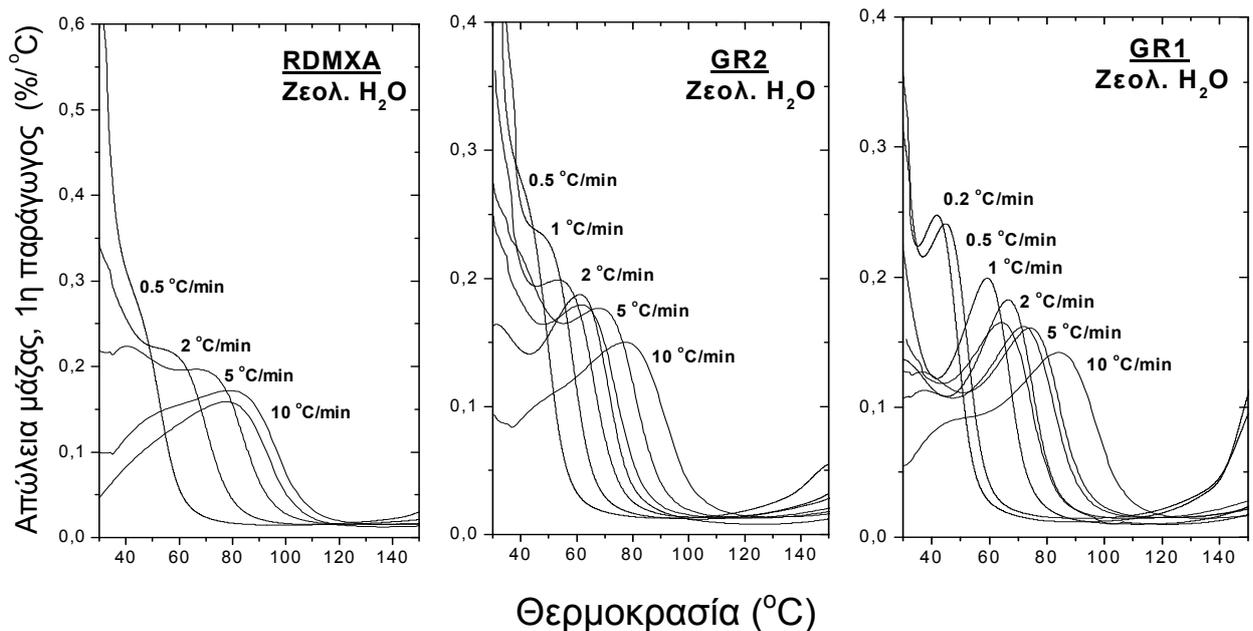
Ωστόσο, η εξισορρόπηση όλων των δειγμάτων σε ξηραντήρα, όπου η σχετική υγρασία RH εκτιμάται περίπου στο 30 %, επέτρεψε την απομάκρυνση του φυσιορροφημένου νερού από τις αργίλους αφήνοντάς τις, υπό την ομοιογένεια των συνθηκών του ξηραντήρα, με μια ποσότητα επιφανειακού και ζεολιθικού H_2O , η απομάκρυνση της οποίας θα μπορούσε στη συνέχεια να μελετηθεί με TGA και να δώσει κάποια αποτελέσματα σύγκρισης αυτών των αργίλων.

Στις εικόνες 3.19 και 3.20 απεικονίζονται τα γραφήματα DTGA της ζεολιθικής αφυδάτωσης των σεπιολίθων και παλυγορσκήτων που προαναφέρθηκαν. Σε ένα εύρος ρυθμών θέρμανσης 0.5-10 °C/min φαίνεται ότι όλοι οι σεπιόλιθοι (Εικόνα 3.19) χάνουν το ζεολιθικό H_2O μέχρι τους 100 °C (θερμαινόμενοι από τους 25-30 °C που είναι οι αρχικές θερμοκρασίες που επιτρέπει η διάταξη να ξεκινήσει ένα πείραμα TGA), ενώ οι παλυγορσκήτες (Εικόνα 3.20) απομακρύνουν αυτό το H_2O σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες (έως 120 °C). Το αποτέλεσμα συμφωνεί με τη βιβλιογραφία (Κεφ. 1) και μοιάζει λογικό, εφόσον οι σήραγγες του σεπιόλιθου έχουν μεγαλύτερη διατομή από αυτές του παλυγορσκήτη (βλ. Κεφ.1, [Pos07, Pos08]) και το H_2O μπορεί να διαφύγει θεωρητικά πιο εύκολα. Τα κινητικά δεδομένα της ζεολιθικής αφυδάτωσης των υλικών μας, όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο του Kissinger, συνοψίζονται στην εικόνα 3.24 και στους πίνακες 3.3-3.8 (όπως και όλα τα δεδομένα για όλα τα υπόλοιπα στάδια αφυδάτωσης που περιγράφονται πιο κάτω). Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης αυτού του σταδίου για σεπιόλιθο και παλυγορσκήτη δεν φαίνεται να διαφέρουν ιδιαίτερα για τις δύο δομές (70-85 kJ/mol). Συνεπώς με αυτό τον τρόπο, δεν προκύπτει διάκριση των υλικών και το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα υπόλοιπα στάδια αφυδάτωσης.

Στην εικόνα 3.21 απεικονίζονται τα ποσοστά αφυδάτωσης των σεπιολίθων και των παλυγορσκήτων σε κάθε βαθμό αύξησης της θερμοκρασίας από τους 120 °C. Στους 120 °C έχει ολοκληρωθεί η ζεολιθική αφυδάτωση όλων των αργίλων και πλέον έχουν απομείνει μόνο οι δομικές ομάδες OH_2 και $-OH$ των υλικών οι οποίες απομακρύνονται μέχρι τους 900 °C, με την επιβολή ενός ρυθμού θέρμανσης 10 °C/min.

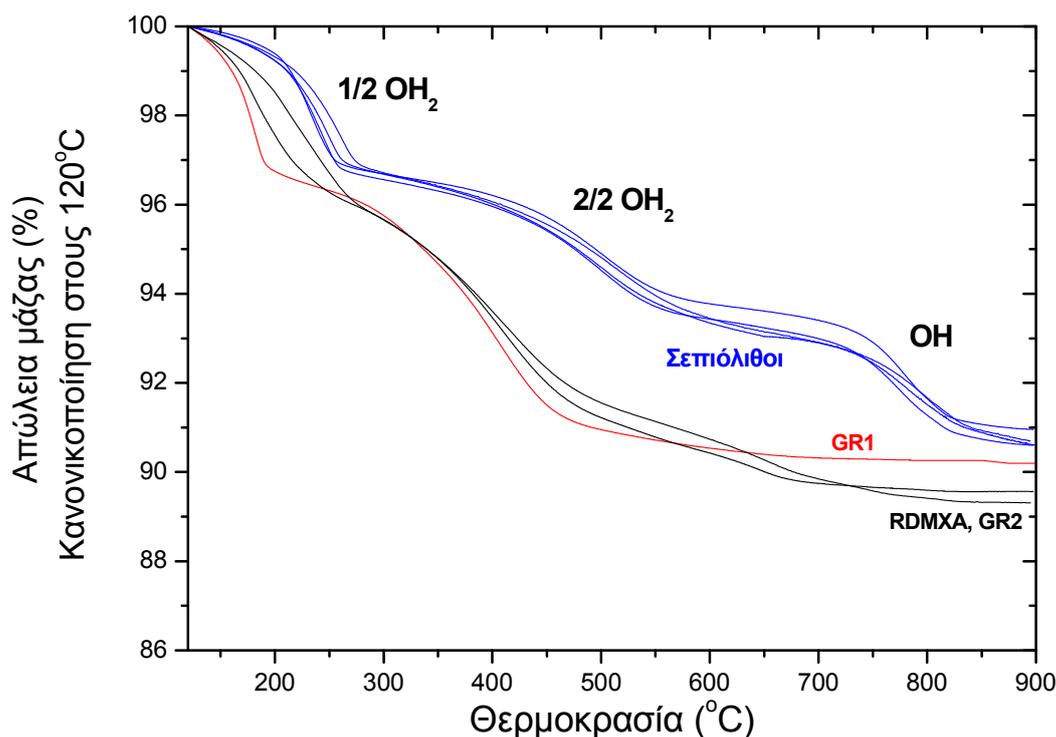


Εικόνα 3.19 Ζεολιθική αφυδάτωση τριοκταεδρικού σεπιόλιθου (DTGA).



Εικόνα 3.20 Ζεολιθική αφυδάτωση παλυγορσκιτών (DTGA).

Είναι πράγματι ενδιαφέρον το πώς συμπίπτουν αυτά τα ποσοστά για όλους τους σεπιόλιθους, και για όλα τα στάδια αφυδάτωσης (απομάκρυνση κρυσταλλικών OH_2 και $-\text{OH}$), και πως διακρίνονται από τα αντίστοιχα ποσοστά στους παλυγορσκίτες (Εικόνα 3.21). Ενδιαφέρουσα είναι επίσης και η πιο απότομη απώλεια μάζας που επιδεικνύουν οι παλυγορσκίτες εν συγκρίσει με εκείνη των σεπιολίθων. Όλοι οι τριοκταεδρικοί σεπιόλιθοι, μετά τους $900\text{ }^\circ\text{C}$, απομένουν με το 91% περίπου της αρχικής τους μάζας, ο διοκταεδρικός παλυγορσκίτης (GR1) με $\sim 90\%$, ενώ οι παλυγορσκίτες μεικτού τύπου με

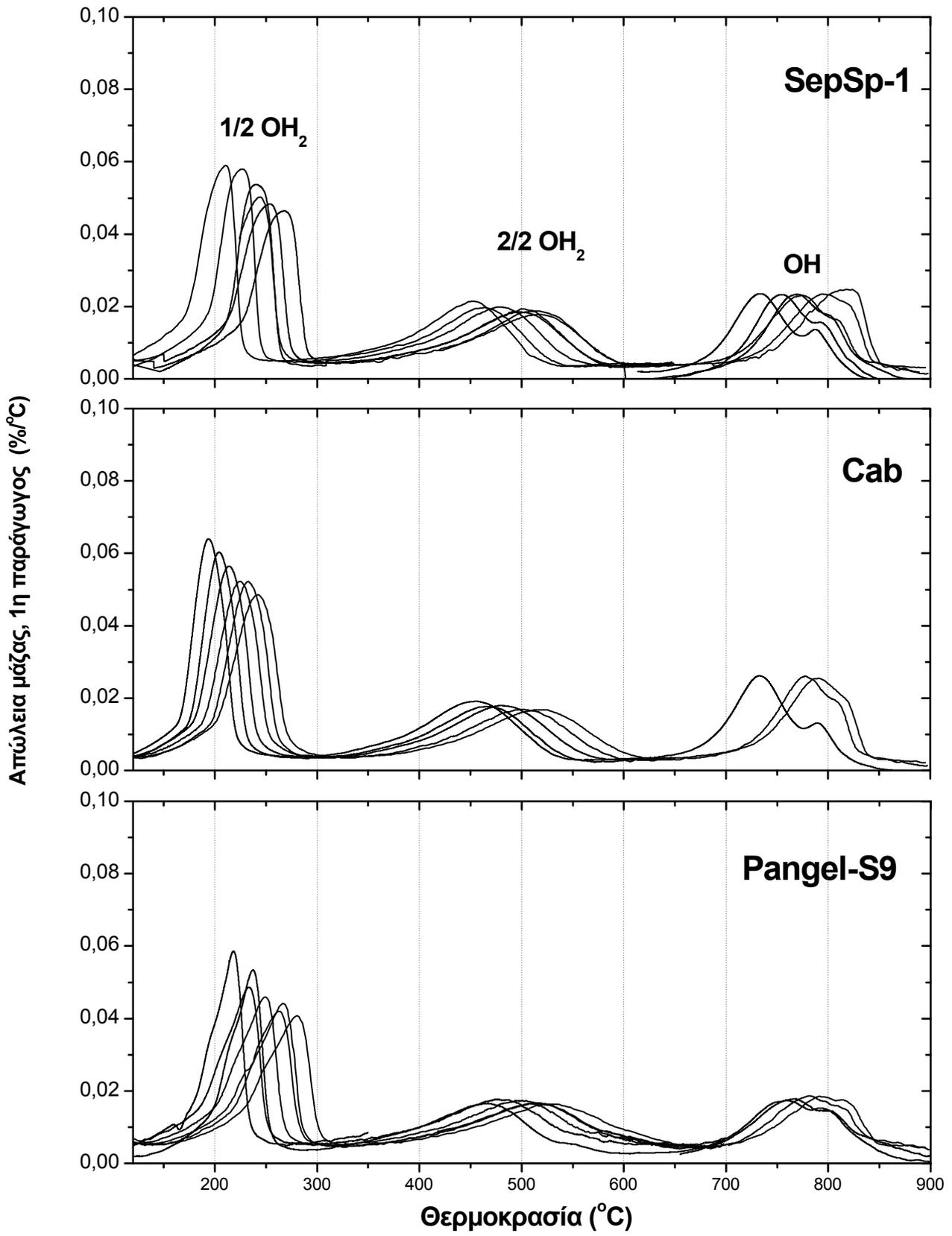


Εικόνα 3.21 Τα ποσοστά απώλειας μάζας των ζεολιθικά αφυδατωμένων σεπιολίθων και παλυγορσκιτών (> 120 °C), (TGA, ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min).

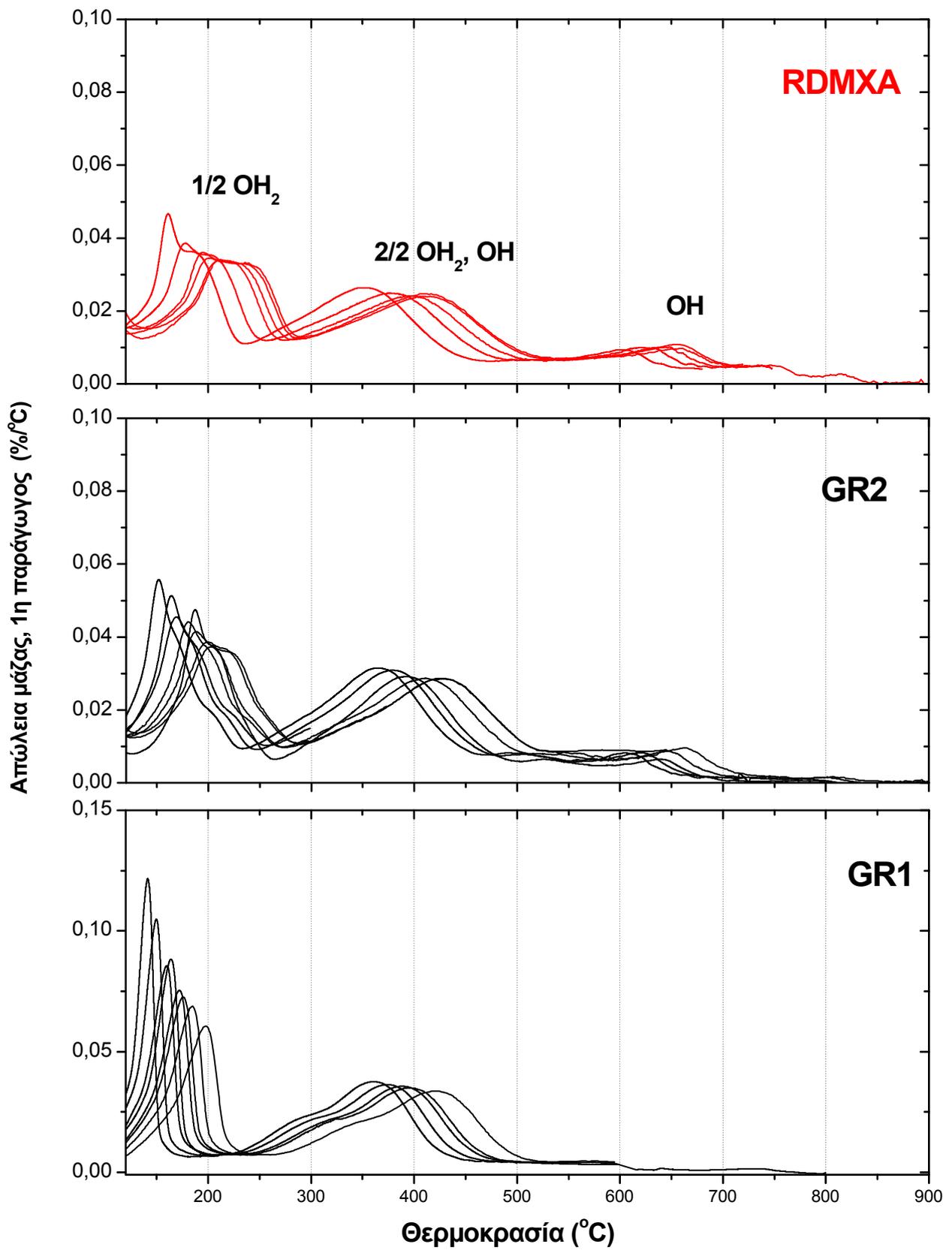
κάτι λιγότερο από το 90 %. Υπενθυμίζεται εδώ, ότι οι αρχικές ποσότητες όλων των δειγμάτων σε mg, με το ζεολιθικό H₂O, που εισήχθησαν στο θερμοζυγό ήταν παραπλήσιες (~ 12 mg).

Τα στάδια που απεικονίζονται στην εικόνα 3.21, για τις έξι αργίλους που μελετώνται, διακρίνονται καλύτερα στην 1^η παράγωγο (DTGA). Στις εικόνες 3.22 και 3.23 παρουσιάζονται τα δεδομένα DTGA, των σεπιολίθων και παλυγορσκιτών αντίστοιχα, όπως αυτά προκύπτουν μέσα σε μια περιοχή ρυθμών θέρμανσης (0.5-20 °C/min) στην θερμοκρασιακή περιοχή 120-900 °C. Αυτά τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την κινητική μελέτη των σταδίων αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσης με την μέθοδο του Kissinger (Εικόνα 3.24, Πίνακες 3.3-3.8), όπως προαναφέρθηκε.

Όπως παρατηρούμε στους σεπιόλιθους, η αφαίρεση του OH₂ πραγματοποιείται σε δύο στάδια, ένα στους 230-260 °C ($E_a = 100-140$ kJ/mol) που συνδέεται με το δίπλωμα της δομής και ένα δεύτερο στάδιο γύρω στους ~500 °C. Κάποιες μικρές διαφορές υπάρχουν μεταξύ των τριών σεπιολίθων σε ότι αφορά την απομάκρυνση του πρώτου OH₂, ενώ η απομάκρυνση του δεύτερου OH₂ είναι ακριβώς η ίδια για όλους τους σεπιόλιθους ($E_a \sim 210$ kJ/mol). Πιο συγκεκριμένα, ο Cab χάνει το πρώτο OH₂ σε λίγο χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι ο SepSp1, ενώ αυτό το στάδιο στον Pangel-S9 εμφανίζεται διπλό έστω και με χαμηλή διακριτική ικανότητα. Στην παράγραφο 3.3.1 με την τεχνική Hi-Res TGA, είδαμε ότι και ο SepSp1 απομακρύνει το πρώτο OH₂ σε δύο στάδια, όμως η μέθοδος του Kissinger δεν είναι τόσο ευαίσθητη για να τα διακρίνει.



Εικόνα 3.22 Απομάκρυνση κρυσταλλικών OH₂ και OH σε σεπιολίθους (DTGA).



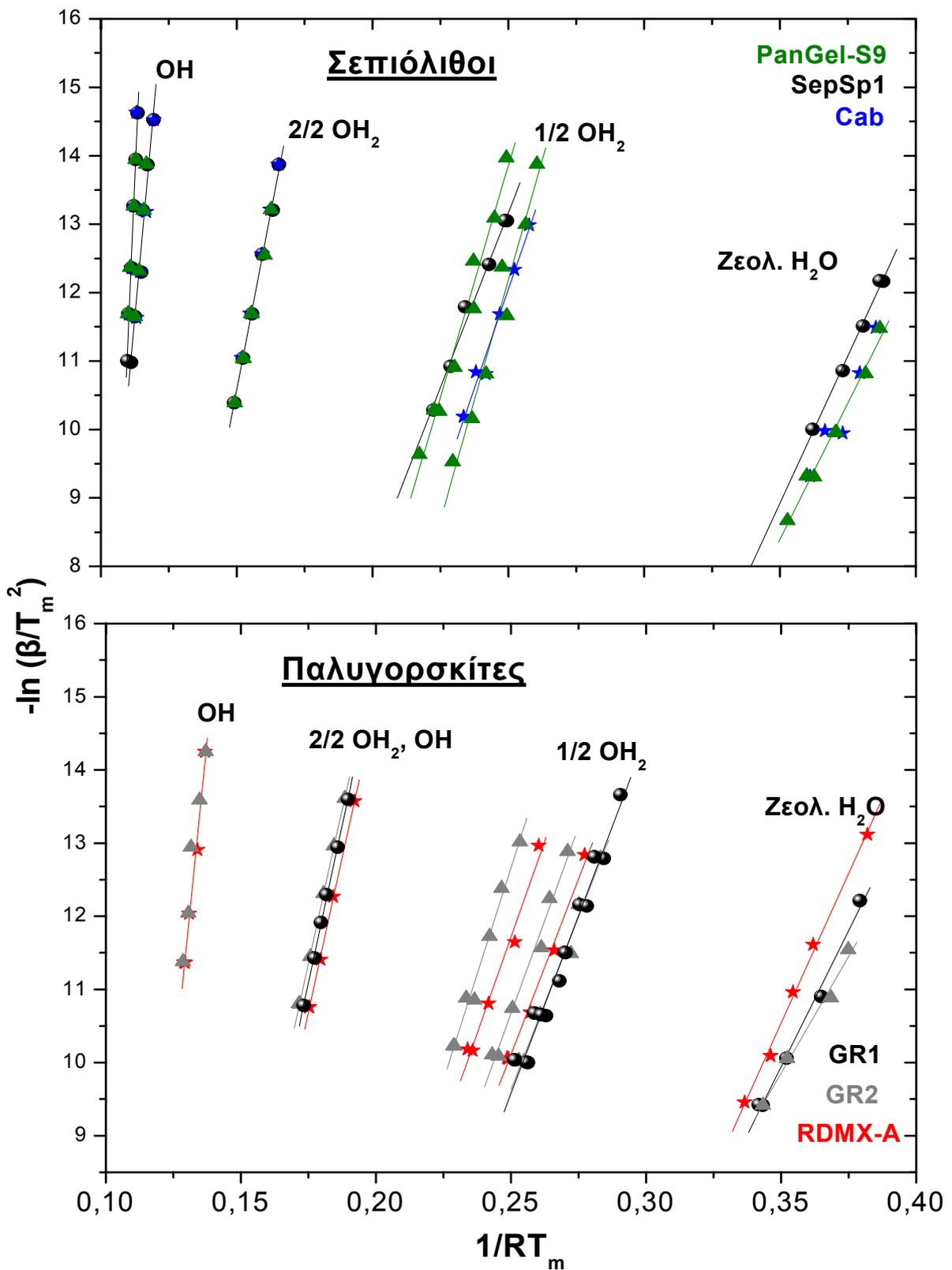
Εικόνα 3.23 Απομάκρυνση κρυσταλλικών OH_2 και OH σε παλυγορσκίτες (DTGA).

Τα γεγονότα που εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (~800 °C) στους σεπιόλιθους, με μια διπλή κορυφή σε όλους, αποδίδονται σε περαιτέρω αφυδροξυλίωση των υλικών και το σχηματισμό ενστατίτη [Nag74], αν και οι τιμές της E_{α} εμφανίζουν κάποιες διαφορές για τα τρία υλικά της κατηγορίας ($E_{\alpha} = 430-530$ kJ/mol για την πρώτη κορυφή και $E_{\alpha} = 800-1100$ kJ/mol για την δεύτερη, Πίνακες 3.3-3.5).

Σε αντίθεση με τους σεπιόλιθους, οι παλυγορσκίτες παρουσιάζουν το δίπλωμα της δομής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~190-230 °C), με ένα πιο σύνθετο προφίλ το οποίο περιλαμβάνει τουλάχιστον δύο αλληλοεπικαλυπτόμενα γεγονότα ($E_{\alpha} = 95$ kJ/mol για το πρώτο και $E_{\alpha} = 105$ kJ/mol για το δεύτερο, Πίνακες 3.6-3.8). Ανάμεσα σε αυτά, εκείνο στις υψηλότερες θερμοκρασίες (~230 °C), με $E_{\alpha} \sim 105$ kJ/mol, φαίνεται να ενισχύεται πιο πολύ καθώς αυξάνει ο τριοκταεδρικός χαρακτήρας της αργίλου. Χαρακτηριστικό είναι επίσης το ότι αυτό το δεύτερο στάδιο απουσιάζει τελείως από το προφίλ αφυδάτωσης του καθαρά διοκταεδρικού δείγματος GR1 (Εικόνα 3.23, Πίνακας 3.8). Αυτή η συμπεριφορά διπλώματος, στα δείγματα μεικτού τύπου, είναι σαφής ένδειξη ισχύος του πολυσωματικού μοντέλου, που περιλαμβάνει την παρουσία τριοκταεδρικών πολυσωμάτων (παλυγορσκιτικών ή σεπιολιθικών) εντός ενός παλυγορσκίτη με υψηλό τριοκταεδρικό χαρακτήρα [Sta11].

Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης της απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 δεν διαφέρουν σημαντικά από σεπιόλιθο σε παλυγορσκίτη. Κυμαίνονται σε μια περιοχή τιμών 100-140 kJ/mol, όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο του Kissinger (Εικόνα 3.24), και συμφωνούν με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Στους πίνακες 3.3-3.8 συνοψίζονται τόσο οι τιμές E_{α} , όσο και οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα A για όλα τα στάδια αφυδάτωσης στα υλικά αυτά.

Η αφυδροξυλίωση των σεπιολίθων, όπως περιγράφηκε, πραγματοποιείται πάνω από τους ~750 °C (Εικόνα 3.22). Εκείνη του παλυγορσκίτη εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (~400 °C), παράλληλα με την απομάκρυνση του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 (Εικόνα 3.23). Το στάδιο αυτό εμφανίζεται ως ένα στους παλυγορσκίτες μεικτού τύπου (GR2, RDMXA) με $E_{\alpha} = 170$ kJ/mol, ενώ φαίνεται λίγο πιο σύνθετο στο διοκταεδρικό παλυγορσκίτη GR1 με $E_{\alpha} = 140-170$ kJ/mol. Οι παλυγορσκίτες με αυξημένο τριοκταεδρικό ποσοστό (GR2, RDMXA), εμφανίζουν επίσης μια κορυφή αφυδροξυλίωσης στους ~640 °C περίπου (Εικόνα 3.23) με $E_{\alpha} = 350$ kJ/mol, που δεν ομοιάζει με εκείνη των σεπιολίθων. Μια πιο ασθενής κορυφή αφυδροξυλίωσης του RDMXA στους ~800 °C ίσως είναι ένδειξη παρουσίας ενός πολυσώματος σεπιολίθου σε ένα χαμηλό ποσοστό, το οποίο όμως δεν δικαιολογεί το υψηλό τριοκταεδρικό ποσοστό της αργίλου ($\gamma=0.63$). Από αυτό συμπεραίνουμε ότι τριοκταεδρικά παλυγορσκιτικά πολυσώματα, που υφίστανται αφυδροξυλίωση στους ~640 °C, όντως είναι υπαρκτά μέσα σε παλυγορσκίτες πλούσιους σε τριοκταεδρικό χαρακτήρα!



Εικόνα 3.24 Οι ενέργειες ενεργοποίησης των σταδίων αφυδάτωσης σεπιολίθων και παλυγορσκιτών όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο του Kissinger από την κλίση των ευθειών που προκύπτουν από τα ζεύγη τιμών $(1/RT_m, -\ln(\beta/T_m^2))$.

β (°C/min)	T_{max} (°C)				
	Ζεολ. H ₂ O	1/2 OH ₂	2/2 OH ₂	OH	
0.5	38 (μ.ο.)	210 (μ.ο.)	454	734	787
1	43	222	464	754	793
2	49	241	482	770	801
5	59	253	500	774	808
10	-	268	517	796	819
20	-	-	534	810	823
E_a (kJ/mol)	86.1 ± 3.4	101.8 ± 5.7	207.3 ± 5.1	438.2 ± 42.1	932.3 ± 45.2
A (Π.π.)	21.2 ± 1.3	12.3 ± 1.4	20.5 ± 0.8	37.7 ± 4.8	91.2 ± 5.1
R	0.998	0.994	0.998	0.982	0.995
N	5	6	6	6	6

Πίνακας 3.3 Κινητικά μεγέθη κατά Kissinger για την αφυδάτωση του SepSp1.

β (°C/min)	T_{max} (°C)				
	Ζεολ. H ₂ O	1/2 OH ₂	2/2 OH ₂	OH	
0.5	-	194	455	733	790
1	39	204	468	-	-
2	44	214	482	-	-
5	52 (μ.ο.)	228 (μ.ο.)	502	778	807
10	60	242	519	790	816
20	-	-	-	-	-
E_a (kJ/mol)	84.9 ± 13.5	115.6 ± 8.3	208.8 ± 2.9	445.4 ± 13.0	1122.9 ± 145.1
A (Π.π.)	21.4 ± 5.1	16.9 ± 2.1	20.7 ± 0.5	38.7 ± 1.5	112.5 ± 16.2
R	0.964	0.99	0.999	0.999	0.992
N	5	6	5	3	3

Πίνακας 3.4 Κινητικά μεγέθη κατά Kissinger για την αφυδάτωση του Cab.

β (°C/min)	T_{max} (°C)					
	Ζεολ. H ₂ O	1/2 OH ₂		2/2 OH ₂	OH	
0.2	-	189	209	-	-	-
0.5	-	196	218	-	-	-
1	38	213	234	467	757	793
2	42	209	234	478	766	800
5	52 (μ.ο.)	224	249	501 (μ.ο.)	782	812
10	60 (μ.ο.)	235	265 (μ.ο.)	516 (μ.ο.)	795	820
20	68	251	281	533	-	-
E_a (kJ/mol)	79.6 ± 4.3	140.7 ± 13.4	135.1 ± 9.5	207.1 ± 4.9	527.7 ± 25.8	785.5 ± 28.1
A (Π.π.)	19.5 ± 1.6	23.0 ± 3.3	19.9 ± 2.2	20.5 ± 0.8	47.8 ± 3.0	74.8 ± 3.1
R	0.993	0.978	0.986	0.999	0.998	0.999
N	7	7	8	7	4	4

Πίνακας 3.5 Κινητικά μεγέθη κατά Kissinger για την αφυδάτωση του Pangel-S9.

β (°C/min)	T_{max} (°C)						
	Ζεολ. H ₂ O	1/2 OH ₂		2/2OH ₂ , OH	OH		
0.5	44	161	189	353	606	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-
2	57	179	205	380	625	-	-
5	69	195	225	397	646	-	-
10	79 (μ.ο.)	211(μ.ο.)	239 (μ.ο.)	413 (μ.ο.)	658 (μ.ο.)	752	816
20	-	-	-	-	-	-	-
E_a (kJ / mol)	74.4 ± 3.8	95.9±5.3	105.2±8.4	169.0 ± 2.4	367.3±21.0	-	-
A (Π.π.)	16.1 ± 1.4	13.9±1.4	14.6 ± 2.1	18.9 ± 0.4	36.1 ± 2.8	-	-
R	0.996	0.995	0.991	0.999	0.995	-	-
N	5	5	5	5	5	-	-

Πίνακας 3.6 Κινητικά μεγέθη κατά Kissinger για την αφυδάτωση του RDMXA.

β (°C/min)	T_{max} (°C)					
	Ζεολ. H ₂ O	1/2 OH ₂		2/2OH ₂ ,OH	OH	
0.5	-	152	171	202	365	605
1	48	164	182	215	379	620
2	54	169	188	224	393	642
5	69	188	207	236/242	411	648
10	77	201(μ.ο.)	220 (μ.ο.)	252/253	428/427	663
20	-	-	-	-	-	-
E_a (kJ / mol)	63.9 ± 5.2	94.2±5.7	102.0 ±6.6	116.0± 6.2	168.4 ± 2.2	334.8 ±43.4
A (Π.π.)	12.5 ±1.9	13.9±1.5	14.8 ±1.70	16.3 ±1.5	18.1 ± 0.4	31.5 ± 5.8
R	0.993	0.993	0.992	0.993	0.999	0.978
N	4	6	6	7	6	5

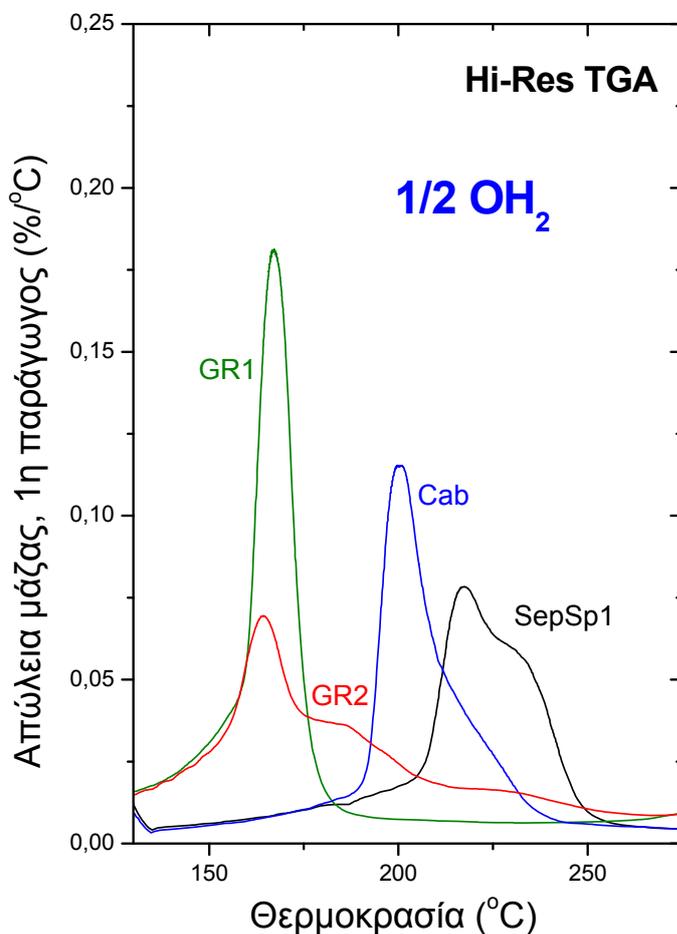
Πίνακας 3.7 Κινητικά μεγέθη κατά Kissinger για την αφυδάτωση του GR2.

β (°C/min)	T_{max} (°C)			
	Ζεολ. H ₂ O	1/2 OH ₂	2/2OH ₂ , OH	
0.2	42	141	-	-
0.5	-	153 (μ.ο.)	290	361
1	59	162 (μ.ο.)	309	374
2	66	172 (μ.ο.)	322	389
3	-	-	-	396
5	75	176	329	405
10	85	188 (μ.ο.)	338	421
20	-	199 (μ.ο.)	350	-
E_a (kJ / mol)	82.0 ± 3.0	97.4 ± 4.3	137.3 ±9.3	172.3 ±2.9
A (Π.π.)	18.2 ± 1.1	14.8 ± 1.2	15.8 ± 1.9	19.1 ± 0.5
R	0.998	0.988	0.991	0.999
N	5	15	6	6

Πίνακας 3.8 Κινητικά μεγέθη κατά Kissinger για την αφυδάτωση του GR1.

3.5 Hi-Res TGA σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη

Η τεχνική της θερμοβαρυτικής ανάλυσης με δυναμικό ρυθμό (Hi-Res TGA), όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.3, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διάκριση αλληλοεπικαλυπτόμενων αντιδράσεων σε ένα στάδιο αποσύνθεσης ενός υλικού κατά την θέρμανσή του. Στην § 3.3 παρουσιάστηκαν πειράματα που έγιναν με δυναμικό ρυθμό θέρμανσης και που έδειξαν ότι η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 από τον σεπιόλιθο SepSp1 πραγματοποιείται με ένα μηχανισμό δύο σταδίων στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-250 °C (Εικόνα 3.25), ενώ πειράματα με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης δεν επέτρεψαν την διάκριση αυτών των σταδίων (§ 3.4, Εικόνα 3.22). Στην § 3.4 είδαμε επίσης ότι με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης, ένας άλλος σεπιόλιθος (Pangel-S9) εμφανίζει μια διπλή κορυφή για το ίδιο στάδιο (Εικόνα 3.22), όπως και δυο άλλοι παλυγορσκήτες, οι GR2 και RDMXA (Εικόνα 3.23). Αυτή η συμπεριφορά των αργίλων κατέστησε αναγκαία την μελέτη του σταδίου απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 σε περισσότερα δείγματα της οικογένειας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη με την τεχνική Hi-Res καθώς, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του SepSp1, ίσως μπορούν με αυτό τον τρόπο να διακριθούν αυτά τα υλικά καλύτερα. Διότι, όπως φάνηκε και στην § 3.4, η συμπεριφορά αναδίπλωσης των δομών σε αυτό το στάδιο είναι ενδεικτική για την ισχύ του πολυσωματικού μοντέλου [Sta11].



Εικόνα 3.25

Η διάκριση αλληλοεπικαλυπτόμενων σταδίων κατά την απομάκρυνση του πρώτου OH_2 από σεπιολιθικά (SepSp1, Cab) και παλυγορσκιτικά (GR1, GR2) δείγματα, με την εφαρμογή της τεχνικής Hi-Res TGA.

Στην εικόνα 3.25 απεικονίζεται το προφίλ απομάκρυνσης του πρώτου OH₂ δύο σεπιολίθων (SepSp1, Cab), και δύο παλυγορσκιτών (GR1, GR2) κατόπιν θέρμανσης με δυναμικό ρυθμό. Ο μέγιστος επιτρεπόμενος ρυθμός θέρμανσης ορίστηκε στους 10 °C/min, η διακριτική ικανότητα ίση με 6, και η παράμετρος της ευαισθησίας ίση με 6 (βλ. §3.3 για επεξήγηση των αδιάστατων παραμέτρων). Είναι σαφές ότι στον καθαρά διοκταεδρικό παλυγορσκίτη GR1, η αφυδάτωση πραγματοποιείται μέσω ενός απλού μηχανισμού με μια χαρακτηριστική στενή και οξεία καμπύλη της 1^{ης} παραγώγου μεταξύ 150-175 °C. Σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών εμπίπτει επίσης και η πρώτη κορυφή της καμπύλης αφυδάτωσης του GR2. Ο παλυγορσκίτης GR2, όπως προαναφέρθηκε, έχει μεικτό τριοκταεδρικό-διοκταεδρικό χαρακτήρα και προφανώς αυτή η πρώτη κορυφή είναι ανάλογη του διοκταεδρικού ποσοστού της αργίλου. Στην ίδια καμπύλη (GR2) εμφανίζονται και άλλα δύο μέγιστα, στους 185 °C και 230°C αντίστοιχα, με το τελευταίο να διακρίνεται ελάχιστα στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή με τον σεπιόλιθο SepSp1 και μάλλον να αποτελεί ένδειξη του τριοκταεδρικού ποσοστού του GR2.

Το δεύτερο μέγιστο της καμπύλης 1^{ης} παραγώγου του GR2 (185 °C) εμπίπτει ανάμεσα σε εκείνα του GR1 και των σεπιολίθων (SepSp1, Cab) και δεν έχει προφανή εξήγησή. Ωστόσο το τριοκταεδρικό ποσοστό της αργίλου, όπως το γνωρίζουμε από τη φασματοσκοπία NIR, είναι αρκετά υψηλό ($y=0.45$, Πίνακας 3.2) και η ασθενής κορυφή στους 230 °C δεν αρκεί για να το αποδώσει. Οπότε, ίσως αυτό είναι ένδειξη ύπαρξης τριοκταεδρικού παλυγορσκίτη. Στην § 3.3.1 αναφέρθηκε ότι ίσως και η διπλή κορυφή του SepSp1 να είναι ένδειξη τριοκταεδρικού παλυγορσκίτη (που συνυπάρχει με τριοκταεδρικό σεπιόλιθο). Επομένως, η εικόνα δεν είναι τόσο ξεκάθαρη. Μένουν να μελετηθούν ακόμα και άλλα στοιχεία των αργίλων που ίσως να ευθύνονται για αυτό το αποτύπωμα των υλικών στα γραφήματα TGA. Ένα τέτοιο στοιχείο είναι η κοκκομετρία, ιδίως το μήκος των ινών και η πιθανή, αλλά όχι γνωστή, συστηματική εξάρτησή του από την σύσταση. Ένα άλλο στοιχείο ίσως να είναι το πορώδες των υλικών (βλ. κεφ.1) για την μελέτη του οποίου ίσως μελλοντικά χρησιμοποιηθούν τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM, TEM).

Μεγάλο ενδιαφέρον στην εικόνα 3.25 έχει επίσης και η διαφορά στην απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ από τους δύο σεπιολίθους/τριοκταεδρικές δομές, SepSp1 και Cab. Ενώ στους παλυγορσκίτες GR1 και GR2 η μελέτη του σταδίου αυτού με Hi-Res έδωσε την ίδια εικόνα με εκείνη των πειραμάτων με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης (Εικόνα 3.23), δηλ. δεν διέκρινε την ύπαρξη επιπλέον κορυφών, στους σεπιόλιθους η απομάκρυνση του πρώτου OH₂ μοιάζει λίγο πιο σύνθετη. Διότι ενώ οι σεπιόλιθοι SepSp1 και Pangel-S9 (Εικόνες 3.22 και 3.25) δείχνουν να χάνουν το πρώτο OH₂ σε δύο φάσεις, όχι πλήρως διαχωρισμένες, στον σεπιόλιθο Cab φαίνεται να επικρατεί μια κορυφή και σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι στους άλλους δύο. Αυτή η εικόνα αποτέλεσε την αφορμή για τη συγκριτική μελέτη των σεπιολίθων SepSp1 και Cab με μη παρεμβατικές φασματοσκοπικές τεχνικές (NIR και ATR), και παράλληλα με πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA), που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 4.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αφυδάτωση και Επανενυδάτωση Σεπιόλιθου

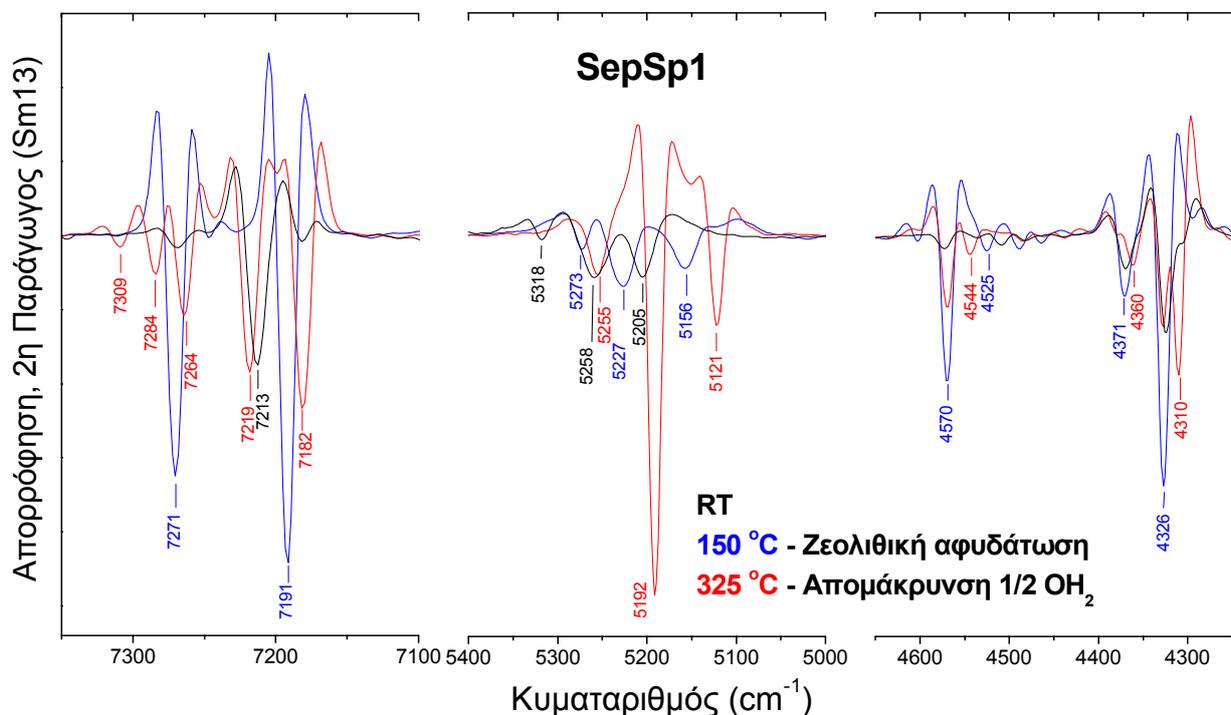
4.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης για τη σύγκριση των σταδίων αφυδάτωσης σεπιολίθων και παλυγορσκιτών με μεθόδους θερμοβαρυτικής ανάλυσης. Μεταξύ άλλων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον φάνηκε να έχει το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 που συνδέεται με το δίπλωμα των δομών στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-300 °C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του Mg στην οκταεδρική στιβάδα των αργίλων, η απομάκρυνση του πρώτου OH_2 μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, είδαμε ότι ακόμη και σε δείγματα καθαρά τριοκταεδρικά, και πιο συγκεκριμένα σε εκείνα των σεπιολίθων SepSp1 και Cab [$\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4$], το προφίλ απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 μπορεί να διαφέρει. Σε αυτό το κεφάλαιο, γίνεται για πρώτη φορά μια συγκριτική μελέτη σεπιολίθων (των SepSp1 και Cab) με φασματοσκοπία υπερύθρου, μέχρι και το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 , για την αποσαφήνιση του προφίλ αφυδάτωσης του σεπιόλιθου γενικότερα. Επιπλέον, μελετάται η ζεολιθική αφυδάτωση του σεπιόλιθου με παράλληλη χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών IR και TGA, εφόσον η κινητική μελέτη αυτού του σταδίου, όπως περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, δεν απέδωσε σημαντικές πληροφορίες για το διαχωρισμό των αργίλων της οικογένειας σεπιόλιθου-παλυγορσκίτη. Τέλος, με τις ίδιες τεχνικές, γίνεται προσπάθεια καλύτερης προσέγγισης της τιμής της θερμοκρασίας όπου πραγματοποιείται η αναδίπλωση της δομής του σεπιόλιθου. Σκοπός είναι να επεκταθεί αυτή η μελέτη αργότερα και σε δείγματα παλυγορσκιτών. Ο σεπιόλιθος, όπως αναφέρεται και στα προηγούμενα κεφάλαια, αποτελεί το ένα άκρο της οικογένειας των αργίλων σεπιόλιθου-παλυγορσκίτη και η σύγκρισή του με άλλους παλυγορσκίτες είναι απαραίτητη. Και αυτό για να κατανοηθεί η συσχέτιση της δομής του τριοκταεδρικού σεπιόλιθου με εκείνη του διοκταεδρικού παλυγορσκίτη που έχουν πολλά κοινά στοιχεία μεταξύ τους.

4.2 Ζεολιθικό H_2O

Σύμφωνα με φασματοσκοπικές μελέτες [Sta11, Buk13] η ζεολιθική αφυδάτωση του σεπιόλιθου SepSp1 ολοκληρώνεται περί τους 130 °C. Αυτό επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις με TGA, όταν δείγματα του ίδιου και άλλων επιπλέον σεπιολίθων (Cab και PanGel, ~12 mg) θερμαίνονται, παρουσία N_2 , σε ένα εύρος ρυθμών θέρμανσης 0.5-20 °C/min, μέχρι αυτή τη θερμοκρασία (βλ. Κεφάλαιο 3). Η απομάκρυνση του ζεολιθικού

H₂O μέχρι τους 130-150 °C πραγματοποιείται και στην περίπτωση που μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος (~300 mg) θερμαίνεται σε κανονικό φούρνο απουσία παροχής N₂. Η παρατήρηση αυτή προκύπτει από την καταγραφή NIR φασμάτων, στη δεύτερη παράγωγο της απορρόφησης (Εικόνα 4.1), όπου με την θέρμανση οι 2ν-υπέρτονοι Mg₃OH στη συχνότητα 7213 cm⁻¹ μετατοπίζονται στη συχνότητα 7192 cm⁻¹ και παράλληλα εμφανίζεται μια νέα κορυφή στους 7271 cm⁻¹ που συνδέεται με τις ταλαντώσεις των SiOH στην εξωτερική επιφάνεια της αργίλου. Επίσης χαρακτηριστικές είναι οι αλλαγές του φάσματος στην περιοχή 5050-5350 cm⁻¹ που συνδέονται με τις δονήσεις ν+δ του H₂O. Η τρίτη σημαντική περιοχή συχνοτήτων ενδεικτική των αλλαγών είναι αυτή μεταξύ 4200-4650 cm⁻¹ που περιγράφει τις δονήσεις ν+δ των ομάδων -OH (βλ. Εικόνα 4.1).

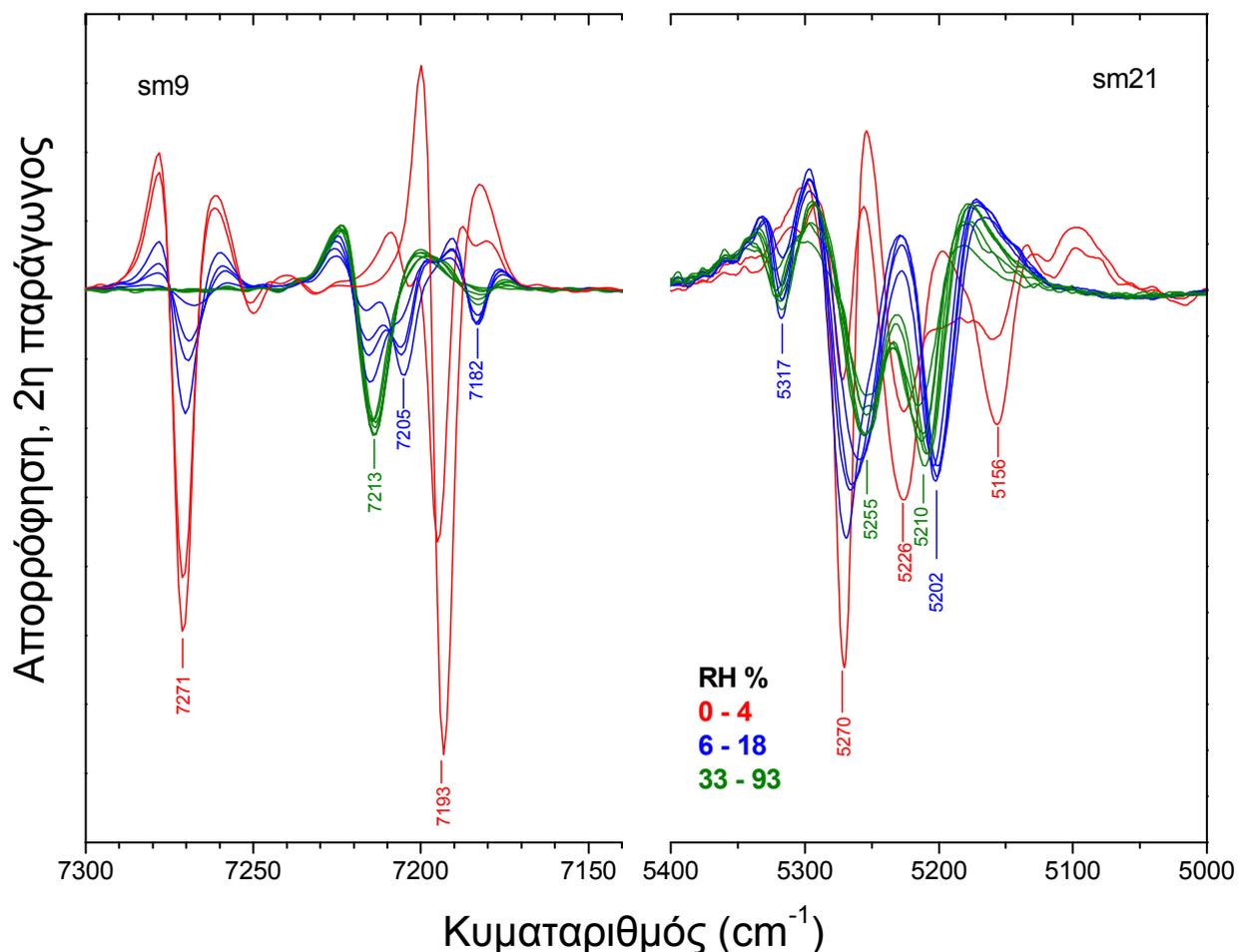


Εικόνα 4.1 Οι αλλαγές του NIR φάσματος με την απομάκρυνση του ζεολιθικού H₂O και του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ στο σεπιόλιθο SepSp1.

Σύμφωνα με την εργασία των Bukas et al. [Buk13] όπου μελετάται η ζεολιθική αφυδάτωση του SepSp1 με τεχνικές ATR και NIR με πειράματα δευτερίωσης και ξήρανσης με αέριο N₂, κατά την απομάκρυνση του ζεολιθικού H₂O παρατηρείται ο σχηματισμός μιας ενδιάμεσης φάσης. Αυτή η φάση παρατηρείται καλύτερα με την σταδιακή ξήρανση της αργίλου κατόπιν εξισορρόπησης δειγμάτων σε περιβάλλον κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων και P₂O₅. Με αυτό τον τρόπο ρυθμίζονται οι συνθήκες σχετικής υγρασίας (RH %) στο περιβάλλον την αργίλου και η ζεολιθική αφυδάτωση μπορεί στη συνέχεια να μελετηθεί συναρτήσει της RH με τις τεχνικές NIR και TGA παράλληλα. Το πλεονέκτημα του συνδυασμού των δύο τεχνικών έγκειται στο ότι

επιτρέπεται η παρακολούθηση της ζεολιθικής αφυδάτωσης, και του σχηματισμού της ενδιάμεσης φάσης, με την ποσοτικοποίηση του H₂O στις σήραγγες του σεπιόλιθου. Η δυναμική φύση της ξήρανσης των δειγμάτων με την παροχή αερίου N₂ και την καταγραφή των φασμάτων υπέρυθρου δεν είναι ικανή για κάτι τέτοιο [Buk13].

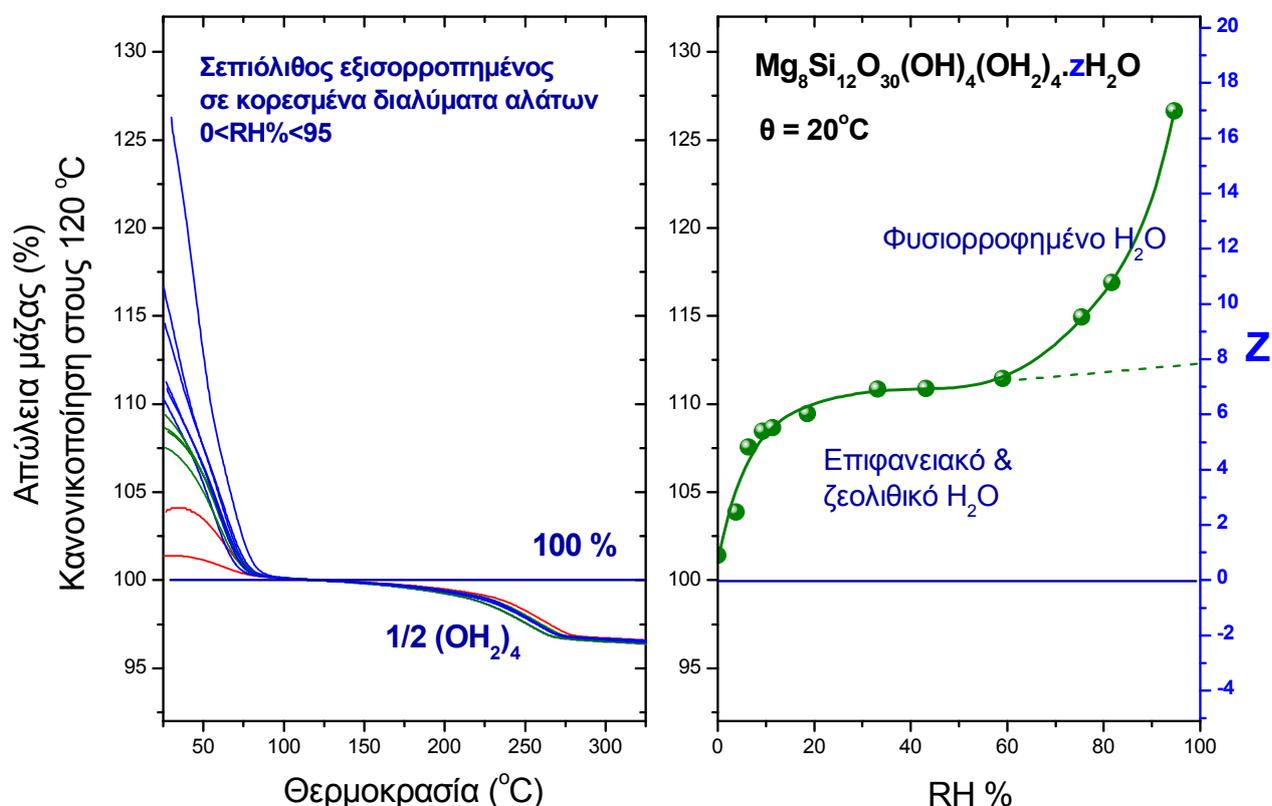
Πιο αναλυτικά, δείγματα σεπιόλιθου (500 mg έκαστο, σε σκόνη) εξισορροπήθηκαν σε συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας (διαφορετικό ποσοστό της RH για το καθένα στο εύρος 4-93%, με χρήση διαλυμάτων αλάτων), αλλά και σε ξηρό περιβάλλον (με χρήση P₂O₅: RH 0% → πλήρης ζεολιθική αφυδάτωση), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20±2 °C και για 30 ημέρες. Έντεκα άλατα και το P₂O₅ επιλέχθηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Gre77] ώστε να καλυφθεί το εύρος 0-100 % RH σε ικανοποιητικό βαθμό. Μετά το πέρας των 30 ημερών, ακολούθησε ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων (σφραγισμένων σε γυάλινα φιαλίδια που δεν απορροφούν στο υπέρυθρο) με φασματοσκοπία NIR. Στην εικόνα 4.2 απεικονίζονται τα αντίστοιχα φάσματα, σε 2^η παράγωγο (200 σαρώσεις, διακριτική ικανότητα: 4 cm⁻¹, zff: 4), συναρτήσει των συνθηκών σχετικής υγρασίας. Παρατηρείται η ξηρή ζεολιθική φάση μεταξύ 0-4 % RH, η ενδιάμεση φάση μεταξύ 6-18 % RH και η ενυδατωμένη φάση για ποσοστά RH μεγαλύτερα του 33%.



Εικόνα 4.2 Η σταδιακή ζεολιθική αφυδάτωση του σεπιόλιθου *SepSp1* με εξισορρόπηση σε άλατα και P₂O₅ (NIR).

Σε συμφωνία με τις προηγούμενες μελέτες [Sta11, Buk13] η εμφάνιση της 2ν-υπέρτονου της ομάδας Mg_3OH στους 7205 cm^{-1} (Εικόνα 4.2) κατά την ξήρανση (RH: 6-18 %) είναι παράλληλη με την υπογραφή της ενδιάμεσης φάσης στην περιοχή $5050\text{--}5350\text{ cm}^{-1}$ που συνοδεύεται από τις συνδυαστικές δονήσεις των ομάδων OH_2 . Αυτή η υπογραφή καταδεικνύεται από την εμφάνιση της ισχυρής ταινίας στους 5271 cm^{-1} που διακρίνεται καθαρά από τις αντίστοιχες διπλές ταινίες της υγρής φάσης (στους 5255 και 5210 cm^{-1}) και της ξηρής φάσης (στους 5225 και 5160 cm^{-1}).

Τα δείγματα του σεπιόλιθου, που εξισορροπήθηκαν στα άλατα και μελετήθηκαν μη καταστρεπτικά στο NIR (Εικόνα 4.2), στη συνέχεια εξετάστηκαν ως προς την ζεολιθική τους αφυδάτωση και την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 με την τεχνική της θερμοβαρυτικής ανάλυσης. Μικρή ποσότητα ($\sim 12\text{ mg}$) παρελήφθη από κάθε δείγμα των 500 mg , που είχε εξισορροπηθεί προηγουμένως στα άλατα, και πολύ γρήγορα τοποθετήθηκε στη διάταξη TGA προκειμένου να μην προλάβει να διαταραχθεί η ισορροπία του από την έκθεση στην ατμόσφαιρα. Στην εικόνα 4.3 (αριστερά) απεικονίζεται η απώλεια μάζας αυτών των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας από τους $25\text{ }^\circ\text{C}$ μέχρι τους $325\text{ }^\circ\text{C}$ όπου, σύμφωνα με τα προηγούμενα, ολοκληρώνεται η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 . Το πρόγραμμα που επιλέχθηκε για τη θέρμανση όλων των δειγμάτων είναι αυτό των $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



Εικόνα 4.3 Η πληρότητα των σηράγγων του σεπιόλιθου σε ζεολιθικό νερό.

Στην εικόνα 4.3 (δεξιά) απεικονίζεται επίσης η περιεκτικότητα των σπράγγων του σεπιόλιθου SepSp1 σε ζεολιθικό H₂O, όπως ποσοτικοποιείται μέσω των ποσοστών της απώλειας μάζας από τα πειράματα με TGA ως τους 120 °C, συναρτήσει της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος. Επίσης, καταγράφονται τα ποσοστά του φυσιορροφημένου και επιφανειακού H₂O που συγκρατεί η άργιλος στις εκάστοτε συνθήκες υγρασίας. Ενδιαφέρον δε εμφανίζει η σταθερότητα του ποσοστού απώλειας μάζας στο στάδιο του πρώτου OH₂ και το πώς αυτό δεν επηρεάζεται από την εξωτερική σχετική υγρασία (Εικόνα 4.3, αριστερά). Το πρώτο OH₂ υπολογίζεται στο 3.9 ± 0.2 % της ζεολιθικά αφυδατωμένης δομής του σεπιόλιθου (Mg₈Si₁₂O₃₀(OH)₄(OH₂)₄).

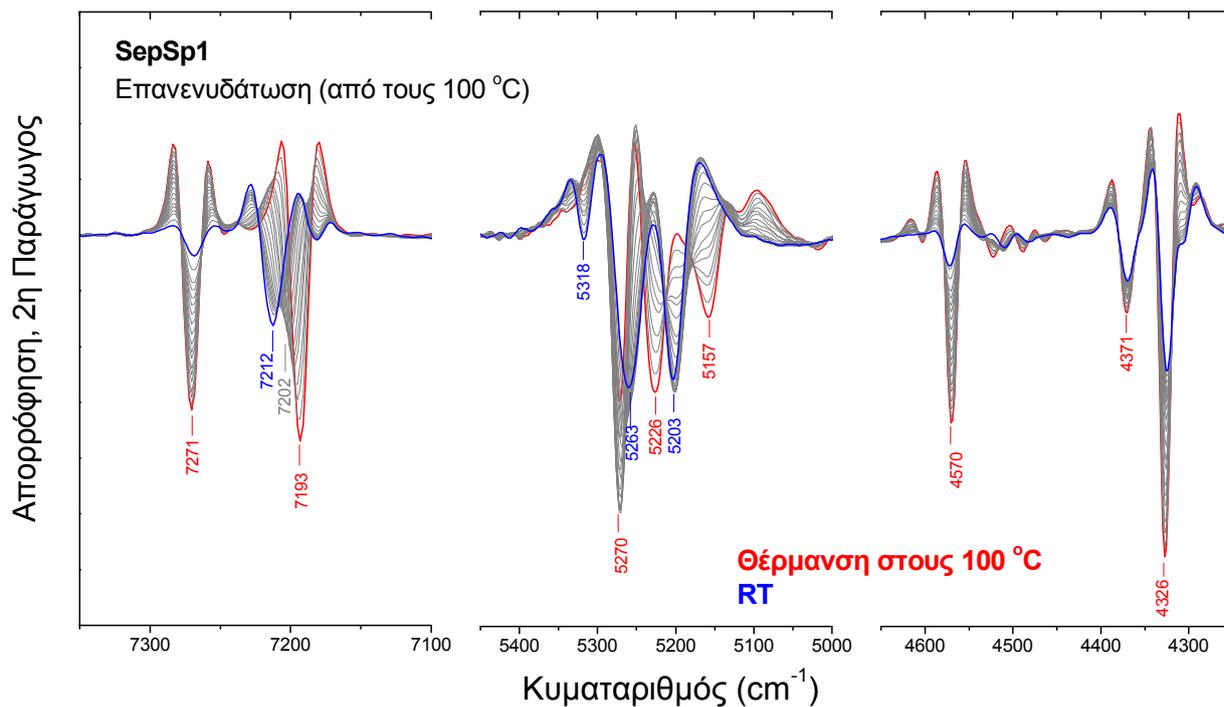
Η συνολική απώλεια μάζας που καταγράφεται μεταξύ 25-120 °C στο σεπιόλιθο, και κανονικοποιείται στη μάζα του δείγματος στους 120 °C, μπορεί να εκφραστεί με τον αριθμό *z* των περιεχόμενων μορίων H₂O ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα της κρυσταλλικής δομής, Mg₈Si₁₂O₃₀(OH)₄(OH₂)₄ · *z* H₂O, και να αποδοθεί συναρτήσει του ποσοστού της σχετικής υγρασίας RH% (Εικόνα 4.3, δεξιά). Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτή την εικόνα είναι παρόμοια με προγενέστερα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [Cat99], και δείχνουν μια απότομη αύξηση του *z* στο περίπου 10% της σχετικής υγρασίας (*z* ~ 5-6 H₂O) που ακολουθείται από μια βραδύτερη αύξηση που τείνει (με προέκταση των δεδομένων) στο *z*=8 στο όριο κορεσμού. Αυτή η τιμή του *z* είναι σε συμφωνία με τον αρχικό τύπο του Bailey [Bai80]. Για ποσοστά σχετικής υγρασίας μεγαλύτερα του 60 %, το *z* αυξάνει πάλι απότομα πάνω από το κατώφλι του *z*=8, υποδηλώνοντας την προσρόφηση φυσιορροφημένου H₂O. Το ξηρότερο δείγμα της σειράς (εξισορροπημένο σε P₂O₅) βρέθηκε να συγκρατεί μια μικρή ποσότητα H₂O (*z*≈1). Σε συνήθεις συνθήκες RT το *z* κυμαίνεται μεταξύ 6.5-7.

Όπως μπορεί να εξαχθεί από την σύγκριση δεδομένων TGA και NIR (Εικόνες 4.2 και 4.3), όλες οι φασματικές αλλαγές που συνοδεύουν την ζεολιθική αφυδάτωση περιορίζονται ουσιαστικά σε μια στενή περιοχή ποσοστών σχετικής υγρασίας 20-25 %. Πάνω από αυτά τα επίπεδα η 2^η παράγωγος των φασμάτων απορρόφησης δεν είναι ευαίσθητη στις αλλαγές της υγρασίας, υπαινικσόμενη μια σταθερή διάταξη του ζεολιθικού H₂O στις σπράγγες της άργιλου. Η πολύ μεγάλη ποσότητα H₂O (ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα) που παρατηρείται στα δείγματα που έχουν εξισορροπηθεί σε ποσοστά σχετικής υγρασίας μεγαλύτερα του 60 % (*z*>8) δεν είναι ορατή στα φάσματα NIR εξαιτίας του μεγάλου πλάτους των (υγρόμορφων) ταινιών που φιλτράρονται στην 2^η παράγωγο. Η ενδιαμέση ξηρή κατάσταση, που καταδεικνύεται κυρίως από την ταινία των 2ν-Mg₃OH στους 7205 cm⁻¹ και τις δονήσεις ν+δ των OH₂ στους 5271 cm⁻¹, μεγιστοποιείται σε μια πολύ στενή περιοχή γύρω στο 5% της σχετικής υγρασίας και αντιστοιχεί στην τιμή *z*≈4 H₂O ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα (Εικόνα 4.3). Στις περιοχές 5-20% και 0-5% της σχετικής υγρασίας, ο SepSp1 βρίσκεται μεταξύ υγρής/ενδιάμεσης φάσης και ενδιάμεσης/ξηρής φάσης αντίστοιχα [Buk13].

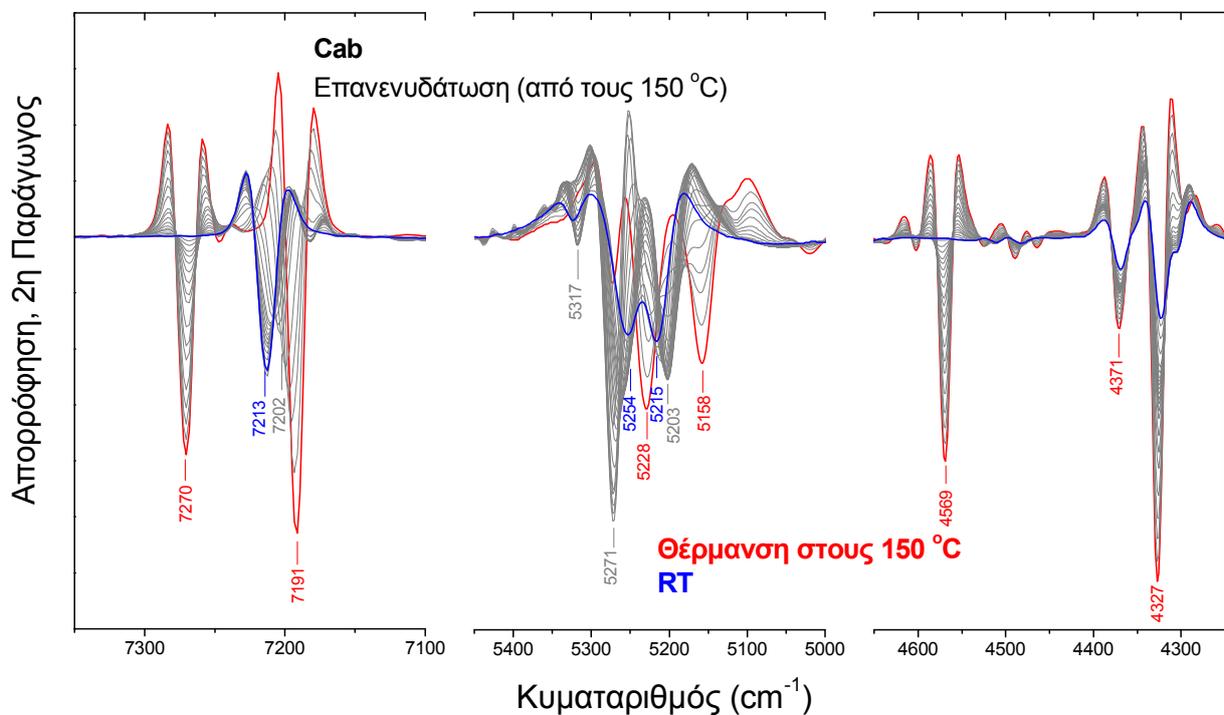
Στην φασματική περιοχή του εγγύς υπερύθρου (NIR) μπορεί επιπλέον να μελετηθεί το στάδιο της ζεολιθικής αφυδάτωσης του σεπιόλιθου με τρόπο αντίστροφο. Δηλαδή με πειράματα επανενυδάτωσης. Η ζεολιθική αφυδάτωση είναι μια πλήρως αντιστρεπτή

διαδικασία [Buk13] και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα NIR φάσματα κατά την ενυδάτωση δύο σεπιολίθων, των SepSp1 και Cab, προκειμένου να μελετηθεί αν προκύπτει κάποια διαφορά μεταξύ των δύο. Στην εικόνα 4.4 απεικονίζεται η επανενυδάτωση δείγματος SepSp1 του οποίου έχει προηγηθεί η θέρμανση στους ~100 °C για 2 h, όπως καταγράφεται σε πραγματικό χρόνο στο NIR, σε συνθήκες RT για 4 h περίπου (αρχική μάζα δείγματος πριν την αφυδάτωση ~200 mg). Το NIR φάσμα επανέρχεται στη αρχική του μορφή, όπως δηλαδή παρατηρείται πριν την αφυδάτωση. Το ενδιαφέρον στην εικόνα 4.4 εστιάζεται κυρίως στην περιοχή των 5000-5400 cm^{-1} του φάσματος, όπου παρατηρούνται οι δονήσεις $\nu + \delta \text{H}_2\text{O}$. Σε αυτή την περιοχή είναι πιο ευδιάκριτη η παρατήρηση της ενδιάμεσης/ημιένυδρης ζεολιθικής φάσης του SepSp1 κατά την επανενυδάτωση του και η εικόνα μοιάζει με την αντίστοιχη που παρατηρείται κατά την αντίστροφη διαδικασία της ξήρανσης της αργίλου στην εικόνα 4.2. Παρόμοια είναι η εικόνα που παρατηρείται και κατά την επανενυδάτωση, σε πραγματικό χρόνο στο NIR, δείγματος του σεπιόλιθου Cab (Εικόνα 4.5) που έχει προθερμανθεί στους 150 °C για την απομάκρυνση του ζεολιθικού H_2O . Οπότε δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στους δύο σεπιόλιθους μέσω αυτής της διαδικασίας και η διάκρισή τους δεν είναι εφικτή με απλά πειράματα καταγραφής της επανενυδάτωσης.

Η ζεολιθική αφυδάτωση και επανενυδάτωση του παλυγορσκήτη έχει μελετηθεί προηγουμένως [Gio06] και μια σύγκριση των φασμάτων υπερύθρου που περιγράφηκαν ως εδώ για τον σεπιόλιθο μπορεί να γίνει με τα δεδομένα του πίνακα 2.1 που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2 για τον παλυγορσκήτη. Επίσης σύγκριση της ζεολιθικής αφυδάτωσης του SepSp1 με αυτή διοκταεδρικών ή μεικτού τύπου παλυγορσκικών γίνεται από τους Stathopoulou et al. [Sta11]. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο παλυγορσκήτης δεν σχηματίζει ενδιάμεση φάση κατά τη ζεολιθική αφυδάτωση όπως ο σεπιόλιθος. Ωστόσο εκρεμεί η εξισορρόπηση παλυγορσκιτικών δειγμάτων σε άλατα και P_2O_5 και η μελέτη τους με TGA και μη-παραεμβατικές φασματοσκοπικές τεχνικές, με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που παρουσιάστηκε πριν για το SepSp1, προκειμένου για μια πιο εμπεριστατωμένη σύγκριση. Επίσης ενδιαφέρον θα είχε η εξισορρόπηση του σεπιόλιθου Cab σε άλατα και P_2O_5 και η σύγκρισή του με τον SepSp1. Τέτοια πειράματα είδαμε ότι μπορούν να επιρέψουν την εκτίμηση της ποσότητας του H_2O που μπορεί να συγκρατηθεί στις σήραγγες μιας αργίλου, και ενδεχομένως να δώσουν μια εικόνα για το μέγεθος της διατομής των σηράγγων που είναι διαφορετικό στις δύο δομές.



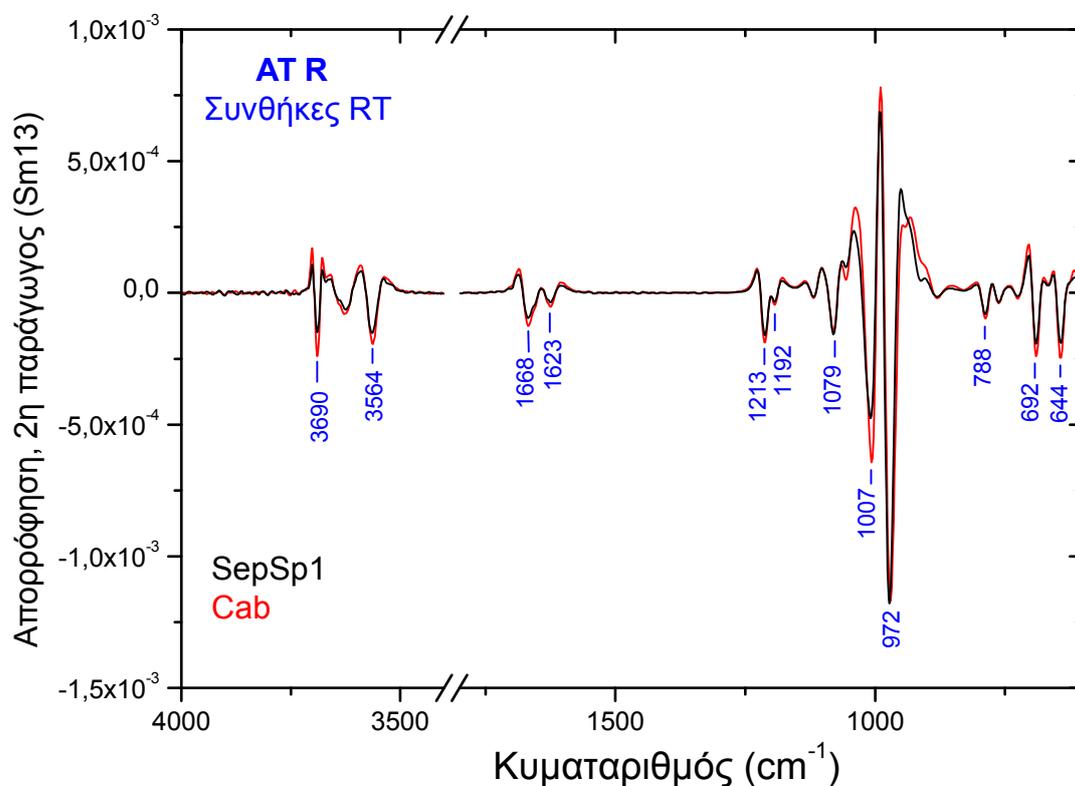
Εικόνα 4.4 Επανενυδάτωση του σεπιόλιθου *SepSp1* μετά την αφαίρεση του ζεολιθικού H_2O (NIR).



Εικόνα 4.5 Επανενυδάτωση του σεπιόλιθου *Cab* μετά την αφαίρεση του ζεολιθικού H_2O (NIR).

Στην φασματική περιοχή του μέσου υπέρυθρου, $600-4000\text{ cm}^{-1}$, η ζεολιθική αφυδάτωση του SepSp1 έχει μελετηθεί με πειράματα ξήρανσης με αέριο N_2 με την τεχνική ATR και έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός της ενδιάμεσης φάσης σε αντιστοιχία με το NIR φάσμα που περιγράφηκε πριν. Σύμφωνα με τους Bukas et al. [Buk13] η ξηρή ζεολιθική φάση του SepSp1 αποτυπώνεται στο μέσο υπέρυθρο με τις χαρακτηριστικές δονήσεις $\nu\text{-Mg}_3\text{OH}$ στους 3680 cm^{-1} , $\delta\text{-H}_2\text{O}$ στους 1618 και 1659 cm^{-1} , $\nu\text{-SiO}$ στους 1023 cm^{-1} , και $\delta\text{-Mg}_3\text{OH}$ στους 654 cm^{-1} . Σε συνθήκες δωματίου, δηλαδή στην ενυδατωμένη ζεολιθική φάση του SepSp1, οι ταινίες των $\nu\text{-Mg}_3\text{OH}$, $\delta\text{-H}_2\text{O}$, $\nu\text{-SiO}$ και $\delta\text{-Mg}_3\text{OH}$ εμφανίζονται μετατοπισμένες στους 3690 , 1623 κ' 1665 , 1003 και 644 cm^{-1} αντίστοιχα. Η ενδιάμεση φάση που σχηματίζεται, μεταξύ της ξηρής και της ενυδατωμένης, παρατηρείται κυρίως μέσω των δονήσεων $\nu\text{-Mg}_3\text{OH}$, $\nu\text{-SiO}$ και $\delta\text{-Mg}_3\text{OH}$ στους 3686 , 1011 και 647 cm^{-1} αντίστοιχα [Buk13], δηλαδή σε κυματαριθμούς ενδιάμεσους των αντίστοιχων ταινιών των δυο ακραίων φάσεων.

Στην εργασία αυτή προβήκαμε σε μετρήσεις στο μέσο υπέρυθρο με την τεχνική ATR και για τον σεπιόλιθο Cab προκειμένου να τον συγκρίνουμε με την γνωστή εικόνα του SepSp1 που περιγράφεται από τους Bukas et al. [Buk13]. Στην εικόνα 4.6 συγκρίνονται τα MID-IR φάσματα των δύο σεπιολίθων, στη 2^η παράγωγο της απορρόφησης, σε συνθήκες δωματίου όπου και δεν παρατηρούνται διαφορές.



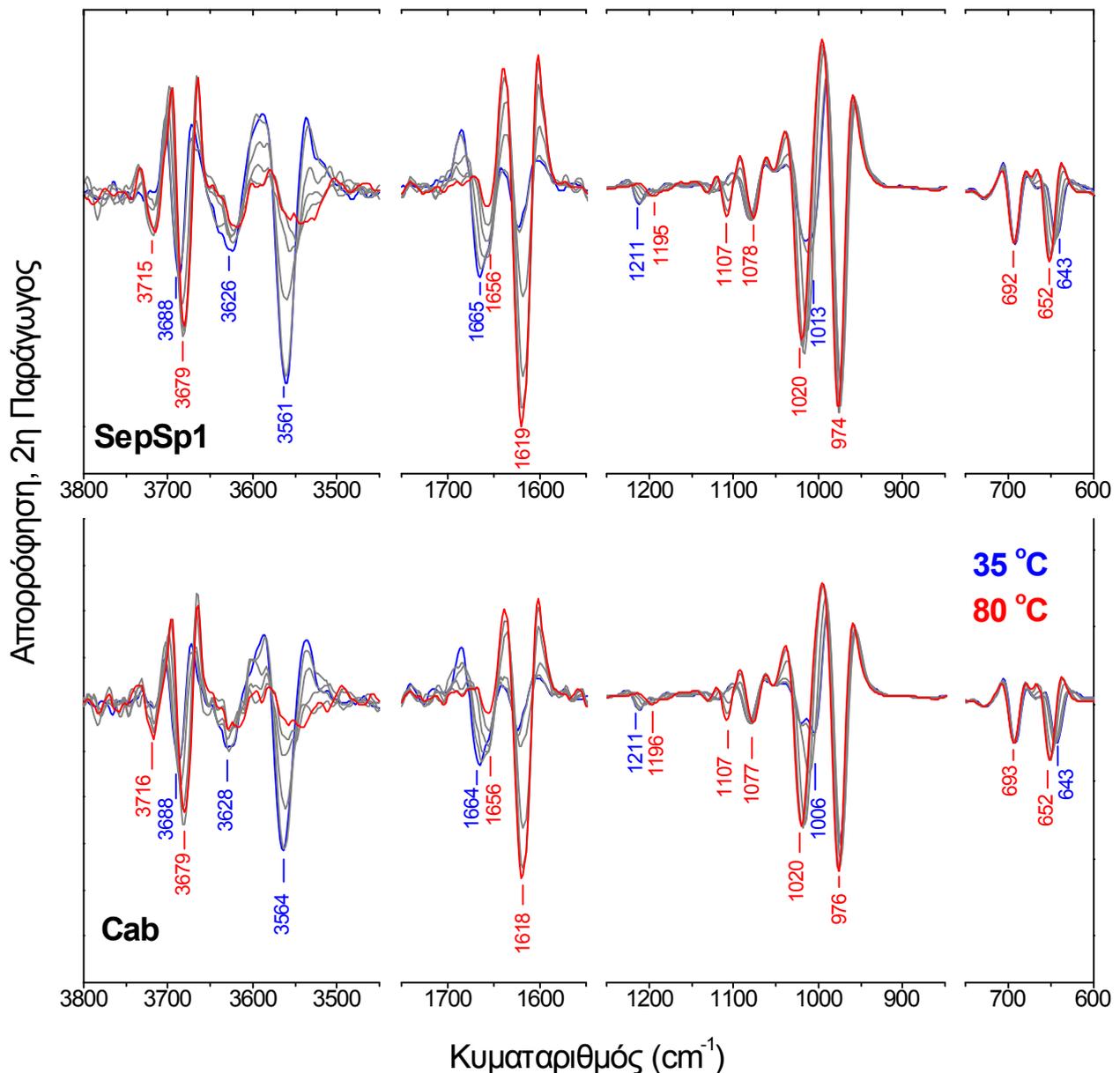
Εικόνα 4.6 Σύγκριση των σεπιολίθων Cab και SepSp1, σε συνθήκες RT με τεχνική ATR.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται επιπλέον κάποια πειράματα με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (τεχνική ATR), γύρω από τη ζεολιθική αφυδάτωση του σεπιόλιθου, που σκοπό έχουν να συσχετίσουν αυτό το στάδιο αφυδάτωσης (και τον σχηματισμό της ενδιάμεσης φάσης που περιγράφηκε λίγο πιο πριν) με τις θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες αυτό παρατηρείται. Μελετάται δηλαδή με την τεχνική ATR, για πρώτη φορά, η ζεολιθική ενυδάτωση του SepSp1 συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή 80-35 °C, και συγκρίνεται με την αντίστοιχη διαδικασία ενυδάτωσης του σεπιόλιθου Cab (Εικόνα 4.7).

Όπως καταδεικνύεται από τα προηγούμενα, με τις συνήθεις τεχνικές ATR το δείγμα είναι εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια της σάρωσης ενός φάσματος καθώς έρχεται σε επαφή με τον κρύσταλλο του διαμαντιού (το πάχος ρυθμίζεται με ειδική πρέσα που πριν τη σάρωση έχει πιέσει το δείγμα πάνω στο διαμάντι για καλύτερη επαφή). Οπότε τα μόνα πειράματα για τη μελέτη της ζεολιθικής αφυδάτωσης του σεπιόλιθου που μπορούν να διεξαχθούν με την τεχνική είναι εκείνα που πραγματοποιούνται σε ειδικό κελί σε δυναμική ατμόσφαιρα με αέριο N₂ ή δευτερίωση [Buk13]. Ωστόσο, μια νέα διάταξη ATR (ALPHA της Bruker Optics, μας επέτρεψε την μελέτη των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας παρόλο που τα δείγματα περέμεναν σε επαφή με την ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Πιο αναλυτικά, το φωτόμετρο ALPHA επιτρέπει την εναπόθεση και την μέτρηση δείγματος σε θερμαινόμενη τράπεζα. Στα πειράματά μας, έγινε αρχική εξισορρόπηση της διάταξης στους 80 °C (μέγιστο όριο στη θερμοκρασία της διάταξης) και πάνω στην τράπεζα τοποθετήθηκε ο σεπιόλιθος υπό μορφή 'σταγόνας' για καλύτερη επίστρωση στο παράθυρο. Η σταγόνα αυτή επί της ουσίας ήταν ένα πηκτό υδατικό διάλυμα της αργίλου (ζελ) που πριν είχε κατεργαστεί στους υπέρηχους για καλύτερη ομοιογένεια. Στη συνέχεια, ξεκίνησε η καταγραφή φασμάτων κατά την εξάτμιση του νερού στους 80 °C και στο σημείο που η ζεολιθική αφυδάτωση είχε επέλθει (Εικόνα 4.7) δόθηκε εντολή στη διάταξη να εξισορροπηθεί στους 70 °C. Καθώς η θερμοκρασία στο δείγμα μειωνόταν, και επειδή αλληλεπιδρούσε με το περιβάλλον που γενικά περιέχει υδρατμούς, αυτό παράλληλα ενυδατωνόταν. Έτσι καταγράφησαν τα φάσματα κατά την ενυδάτωση στους 80, 70, 60, 50, 40, και 35 °C των σεπιολίθων SepSp1 και Cab (Εικόνα 4.6). Κάτω από τους 35 °C ήταν πρακτικά αδύνατον να κατεβούμε, αφού η διάταξη δεν χρησιμοποιεί κάποιο ψυκτικό μέσο και η εξισορρόπηση στην θερμοκρασία του δωματίου απαιτούσε πολύ χρόνο.

Η εικόνα 4.7 φαίνεται, με βάση τα δεδομένα των Bukas et al. [Buk13] που περιγράφηκαν πιο πριν σχετικά με τις αλλαγές των θεμελιωδών στην περιοχή συχνοτήτων 400-3800 cm⁻¹, να τοποθετεί την ζεολιθική αφυδάτωση του σεπιόλιθου στους 70-80 °C και στους 35 °C η άργιλος να ισορροπεί μεταξύ της ένυδρης και της ενδιάμεσης φάσης. Μεταξύ των δύο σεπιολίθων SepSp1 και Cab δεν φαίνεται να εμφανίζονται σημαντικές διαφορές.



Εικόνα 4.7 Η ζεολιθική ενυδάτωση των σεπιολίθων *SepSp1* και *Cab* με τεχνική μέσου υπερύθρου ATR (διάταξη ALPHA της Bruker Optics, [ALPHA]).

4.3 Κρυσταλλικό OH₂

Σύμφωνα με όσα παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3, η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ στο σεπιόλιθο ξεκινά από τους 150 °C περίπου και μπορεί να ολοκληρωθεί μέχρι τους 330 °C ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης (0.5-20 °C/min, TGA), με αποτέλεσμα το δίπλωμα της δομής. Η ενέργεια ενεργοποίησης του σταδίου αυτού κυμαίνεται περίπου στα 120 kJ/mol. Το NIR φάσμα του σεπιόλιθου *SepSp1* από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το πρώτο κρυσταλλικό OH₂ απεικονίζεται στην εικόνα 4.1 και συγκρίνεται με το φάσμα του ζεολιθικά αφυδατωμένου σεπιόλιθου. Το φάσμα που

απεικονίζεται σε αυτή την εικόνα προήλθε από δείγμα (~500 mg) που είχε θερμανθεί σε κοινό φούρνο στους 300 °C για 2 h περίπου. Να σημειωθεί ότι η καταγραφή ενός NIR φάσματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οποία έχει κατεγραστεί μια άργιλος, είναι δυνατή με το εξάρτημα της σφαίρας ολοκλήρωσης (βλ. Εικόνα 2.7, Κεφάλαιο 2). Το δείγμα θερμαίνεται σε γυάλινο φιαλίδιο, με ειδικά διαμορφωμένη βάση, το οποίο σφραγίζεται κατά την έξοδό του από το φούρνο και αφού κρυώσει τοποθετείται στη σφαίρα. Το φιαλίδιο δεν απορροφά στο υπέρυθρο και επιτρέπει την μελέτη του δείγματος που είναι κλειστό σε αυτό.

Η πιο αξιοσημείωτη παρατήρηση στην εικόνα 4.1 που αφορά το δίπλωμα της δομής του σεπιόλιθου είναι ότι στο NIR φάσμα αίρεται απότομα ο εκφυλισμός της ταινίας των Mg_3OH καθώς η δομή περνά από την ζεολιθικά αφυδατωμένη φάση στη διπλωμένη δομή με την αφαίρεση του πρώτου OH_2 . Δηλαδή η ταινία στους 7191 cm^{-1} (2ν - Mg_3OH) που είναι χαρακτηριστική της ζεολιθικής αφυδάτωσης διαχωρίζεται σε δύο ταινίες στους 7218 cm^{-1} και 7180 cm^{-1} κατά το δίπλωμα της δομής. Επίσης η ταινία στους 7218 cm^{-1} είναι πολύ κοντά σε εκείνη των Mg_3OH (7214 cm^{-1}) που εμφανίζεται στο φάσμα του πλήρως ενυδατωμένου SepSp1 (συνθήκες RT). Σε ότι αφορά τις σιλανόλες ($SiOH$), που στον ζεολιθικά αφυδατωμένο σεπιόλιθο υποδεικνύονται στο NIR στους 7271 cm^{-1} , σχετικά με αυτές στο φάσμα της διπλωμένης δομής φαίνεται να αναδύονται σταδιακά τρεις νέες ταινίες στους 7264 , 7284 και 7310 cm^{-1} . Στην περιοχή 5050 - 5350 cm^{-1} , χαρακτηριστική των δονήσεων των ομάδων H_2O , το δίπλωμα του SepSp1 υποδεικνύεται με την εμφάνιση μιας ισχυρής εντάσεως (οξείας) ταινίας στους 5192 cm^{-1} , ενώ στην περιοχή 4200 - 4650 cm^{-1} αξιοσημείωτος είναι ο διαχωρισμός της ταινίας στους 4326 cm^{-1} ($\nu+\delta$ Mg_3OH) σε δύο ταινίες στους 4326 cm^{-1} και 4310 cm^{-1} με το δίπλωμα της δομής. Ενδιαφέρον δε είναι το ότι σε όλα τα γεγονότα αφυδάτωσης, η αναρμονικότητα των δονήσεων έκτασης Mg_3OH παραμένει σταθερή στην τιμή $X = 83 \pm 0.5\text{ cm}^{-1}$. [Buk10]

Στην εργασία αυτή μελετάται με την τεχνική NIR η μετάβαση του σεπιόλιθου από την ζεολιθικά αφυδατωμένη φάση σε εκείνη της διπλωμένης δομής που προκύπτει με την αφαίρεση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 . Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: θέρμανση δείγματος σεπιόλιθου (~300 mg) σε κανονικό φούρνο από τους 125 °C έως τους 350 °C, με βήμα αύξησης της θερμοκρασίας 12.5 °C και με κάθε ισόθερμη να διαρκεί 2 ώρες. Στην εικόνα 4.8 παρουσιάζεται, με 3D απεικόνιση (με τη βοήθεια του λογισμικού OPUS, [OPUS4.2]), η σταδιακή αφυδάτωση των σεπιολίθων SepSp1 (δεξιά) και Cab (αριστερά). Με την απόχρωση του μπλε διακρίνονται οι αλλαγές στις ταινίες του NIR φάσματος, σε 2^η παράγωγο, συναρτήσει της θερμοκρασίας με τον τρόπο που επεξηγήθηκαν λίγο πιο πριν σε αυτή την παράγραφο. Ο SepSp1 έχει μελετηθεί και παλαιότερα με αυτόν τον τρόπο [Buk10] και τα αποτελέσματα συμφωνούν απόλυτα με αυτά του παρόντος. Το νέο στοιχείο που εισάγεται εδώ είναι η μελέτη της αφυδάτωσης του Cab με αυτό τον τρόπο και η σύγκρισή του με τον SepSp1.

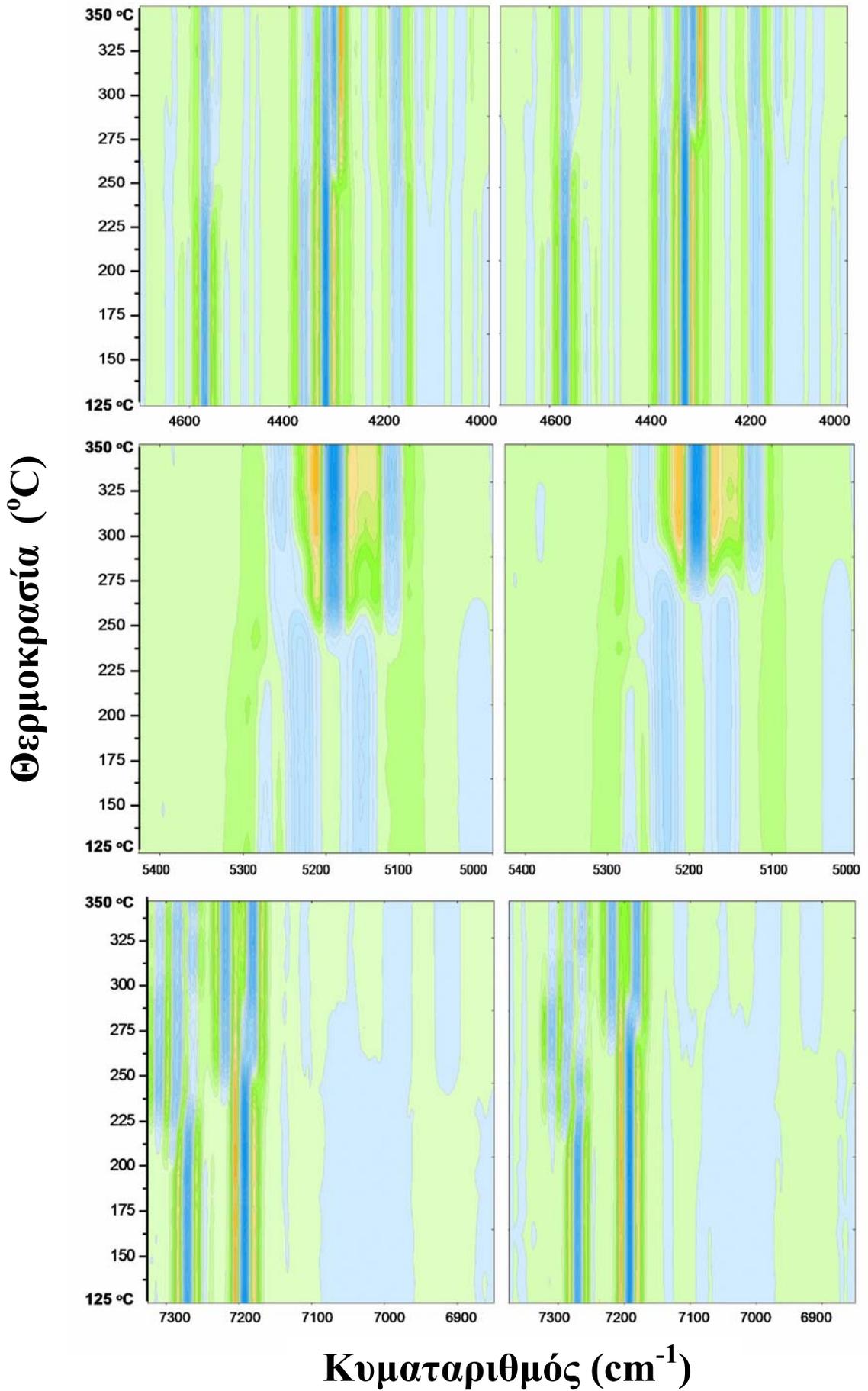
Όπως προαναφέρθηκε, με την τεχνική TGA ο σεπιόλιθος (~12 mg) δείχνει να χάνει όλο το ζεολιθικό H₂O με θέρμανση ως τους 130 °C και το πρώτο κρυσταλλικό OH₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-330 °C. Στην εικόνα 4.8 ωστόσο φαίνεται ότι το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου OH₂ μετατίθεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όταν η θέρμανση αφορά δείγματα μεγαλύτερης μάζας (~300 mg) και όταν αυτή πραγματοποιείται σε κοινό φούρνο, δηλ. σε περιβάλλον χωρίς την παροχή αερίου N₂. Όπως φαίνεται και στην § 4.4 που ακολουθεί, η ροή N₂ και οι πιο μικρές μάζες δειγμάτων διευκολύνουν την απομάκρυνση των υδρατμών που παράγονται κατά την αφυδάτωση. Ωστόσο, και οι δύο τεχνικές (TGA και NIR) συμφωνούν στο ότι ο Cab διπλώνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι ο SepSp1. Το ενδιαφέρον όμως είναι ότι στο NIR φαίνεται οι δύο σεπιόλιθοι να διπλώνουν με τον ίδιο τρόπο, αφού αναδύονται ποιοτικά οι ίδιες ταινίες κατά την αναδίπλωση, ενώ η εικόνα που δίνει το TGA για την αναδίπλωση των δύο είναι λίγο διαφορετική (βλ. Εικόνα 3.25, Κεφάλαιο 3).

Πιο αναλυτικά όμως στην εικόνα 4.8, αυτό που βλέπουμε να συμβαίνει στο σεπιόλιθο είναι ότι οι πρώτες αλλαγές που καταγράφονται στο στάδιο της αναδίπλωσης είναι εκείνες στην φασματική περιοχή 7250-7350 cm⁻¹ και αφορούν τις σιλανόλες (SiOH). Η τριπλέτα των ταινιών που αναδύονται στους 7264, 7284 και 7310 cm⁻¹, που είναι χαρακτηριστική της μετάβασης και περιγράφηκε πριν, κάνει την εμφάνισή της σταδιακά από τους ~210 °C στον Cab και τους ~225 °C στον SepSp1. Οι υπόλοιπες αλλαγές στο NIR φάσμα, που είναι χαρακτηριστικές της αναδίπλωσης, ξεκινούν επίσης σταδιακά (όσον αφορά την ένταση των αντίστοιχων ταινιών) από τους ~250 °C στον Cab και τους ~275 °C στον SepSp1 για να ολοκληρωθούν ως τους 350 °C. Ωστόσο αυτό που δεν είναι απολύτως σαφές σε αυτά τα πειράματα είναι σε ποιά ακριβώς θερμοκρασία γίνεται η αναδίπλωση της δομής του σεπιόλιθου. Γεωμετρικοί περιορισμοί επιβάλλουν η δομή να διπλώνει με την αφαίρεση όλου του πρώτου OH₂, οπότε μπορεί εύκολα να υποτεθεί ότι η δομή διπλώνει στους 330-350 °C κατά τα προηγούμενα. Όμως αυτό δεν είναι απολύτως ξεκάθαρο και απαιτεί περισσότερη διερεύνηση (βλ. § 4.4).

Μία παράμετρος που δεν γνωρίζουμε πως μπορεί να επιδρά επιπλέον στην αναδίπλωση και το προφίλ αφυδάτωσης στο TGA είναι ενδεχομένως αυτή του πορώδους των αργίλων που, σύμφωνα με τις Suárez and García-Romero [Suá12], σχηματίζεται με την συνάθροιση των ινών (Εικόνες 1.8 και 1.9, Κεφάλαιο 1). Μια σύγκριση των SepSp1 και Cab με ηλεκτρονική μικροσκοπία ίσως είναι απαραίτητη για να λύσει αυτή την απορία ως προς το μικροσκοπικό και μακροσκοπικό πορώδες.

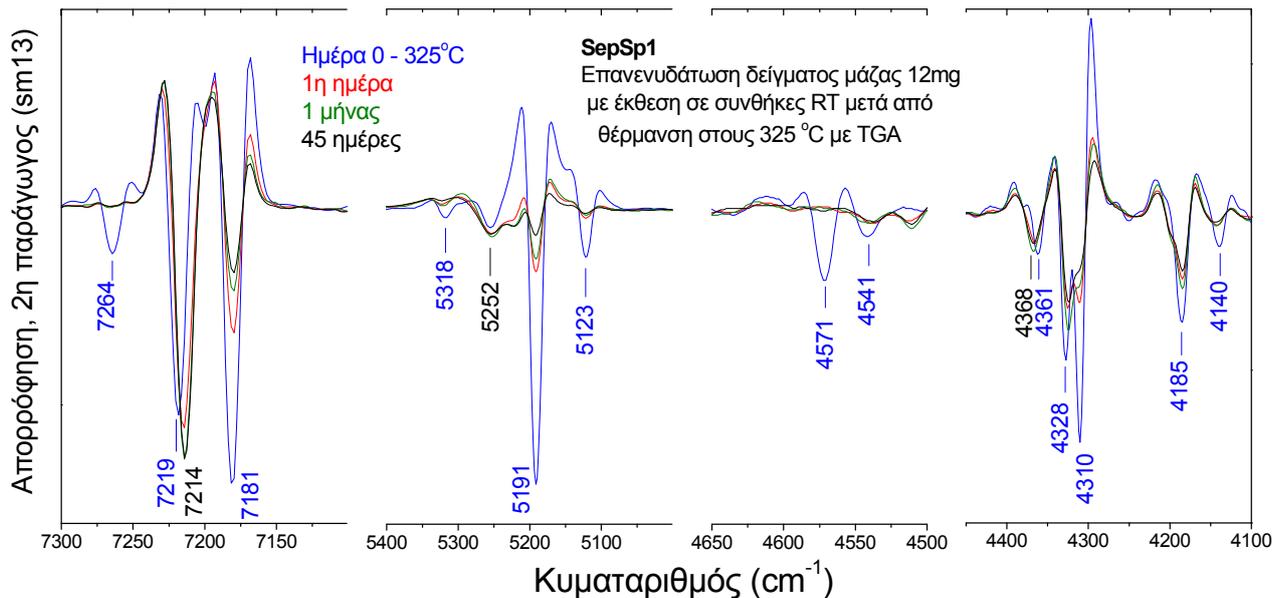
Επιπλέον, σε ότι αφορά τον διαχωρισμό σεπιόλιθου από παλυγορσκήτη, που είναι το κύριο πρόβλημά μας και εφόσον διαπιστώθηκε στο κεφάλαιο 3 με την τεχνική TGA ότι η απομάκρυνση του πρώτου OH₂ είναι ενδεικτικό στάδιο για την διάκριση των υλικών, αξίζει να αναφερθεί ότι μελλοντικά πειράματα σε παλυγορσκήτες, με τον τρόπο που μελετήθηκαν οι σεπιόλιθοι με την τεχνική NIR (Εικόνα 4.8), έχουν προγραμματιστεί.

Εικόνα 4.8 Η σταδιακή απομάκρυνση του πρώτου OH_2 στο σεπίδιθο (NIR). Δεξιά: SerSp1 και, αριστερά: Cab.

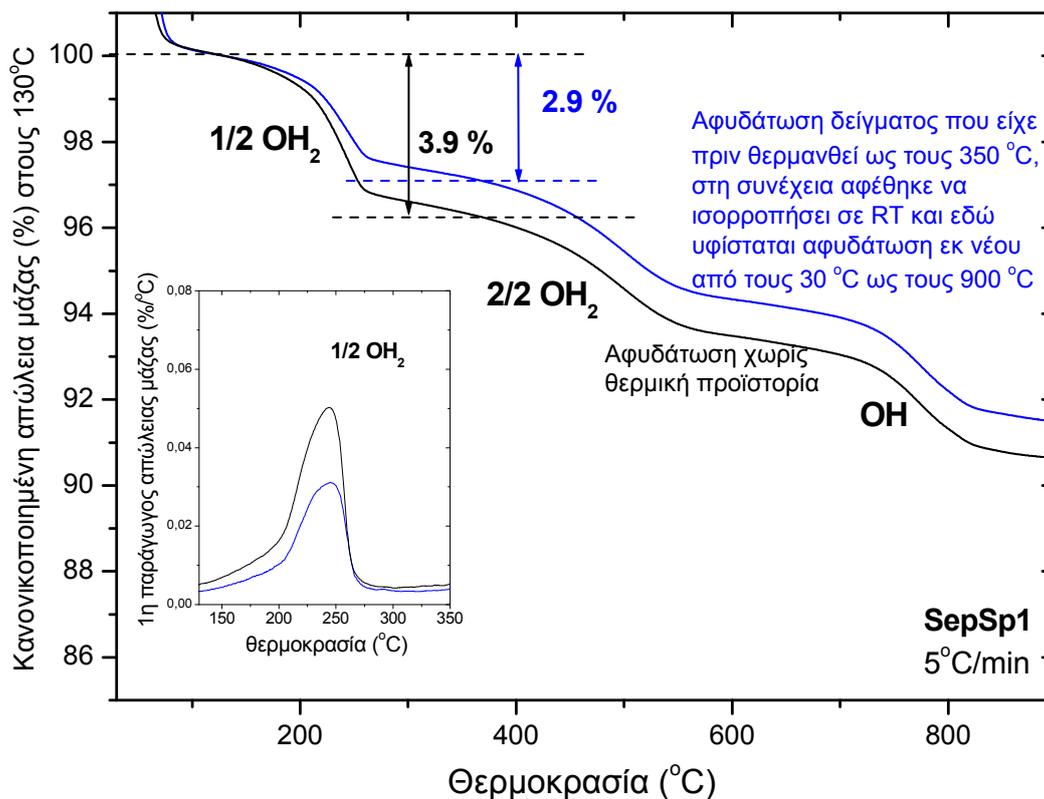


Ακολούθως, προκειμένου να μελετηθεί η επαναφορά της δομής του σεπιόλιθου, από την αναδιπλωμένη κατάσταση στην αρχική της, έγιναν κάποια πειράματα επανενυδάτωσης δειγμάτων από τα οποία είχε προηγουμένως αφαιρεθεί το πρώτο κρυσταλλικό OH_2 . Αρχικά λοιπόν αφυδατώθηκε δείγμα μάζας ~ 12 mg στην διάταξη TGA μέχρι τους 325 °C. Στην συνέχεια το δείγμα αφέθηκε στην ατμόσφαιρα (ισορροπία σε συνθήκες RT, αλλά και σε περιβάλλον 100% RH) με σκοπό την παρατήρηση του NIR φάσματος που αυτό θα έδινε ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την ενυδάτωσή του. Στην εικόνα 4.9 απεικονίζονται τα φάσματα που αντιστοιχούν στην αναδιπλωμένη δομή (ημέρα 0), στην πρώτη ημέρα ενυδάτωσης και στις 30 και 45 ημέρες ενυδάτωσης όπου σταμάτησαν να παρατηρούνται περαιτέρω αλλαγές αντιστρεπτότητας. Είναι χαρακτηριστική η εξαφάνιση της ταινίας των SiOH λόγω επιφανειακής προσρόφησης H_2O ήδη από την πρώτη ημέρα ενυδάτωσης. Επίσης, μετά το πέρας των 45 ημερών, είναι σαφές ότι παραμένουν στο φάσμα οι ταινίες στους 7214 και 7181 cm^{-1} των ομάδων Mg_3OH , με την πρώτη να προκύπτει από μια μικρή μετατόπιση της ταινίας των 7219 cm^{-1} . Όπως περιγράφεται πιο πριν αυτές οι δύο ταινίες είναι χαρακτηριστικές της διπλωμένης δομής. Οπότε το συμπέρασμα που προκύπτει από την παρατήρηση της εικόνας 4.9 είναι ότι, υπό συνηθισμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας, η διαδικασία επαναφοράς της δομής του σεπιόλιθου στην κατάσταση όπου αποκαθίσταται το άνοιγμα των σηράγγων, από την φάση της αναδιπλωμένης δομής, είναι μερικώς αντιστρεπτή σε διάστημα 45 ημερών περίπου στην ατμόσφαιρα (Εικόνα 4.9, NIR).

Η μερική αντιστρεπτότητα του σταδίου απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 στον σεπιόλιθο SerSp1 επιβεβαιώνεται και με πειράματα TGA. Το δείγμα που έμεινε να ενυδατώνεται επί 45 ημέρες και έδωσε το αντίστοιχο NIR της εικόνας 4.9, στη συνέχεια μελετήθηκε εκ νέου με την τεχνική TGA. Στην εικόνα 4.10 συγκρίνεται η απώλεια μάζας αυτού του δείγματος με εκείνη ενός δείγματος SerSp1 που πρώτη φορά κατεργάστηκε θερμικά. Παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας (Εικόνα 4.10, TGA) στο δείγμα που είχε πριν υποστεί αφαίρεση του πρώτου OH_2 και επανενυδάτωση, στο στάδιο αφαίρεσης του πρώτου OH_2 (για δεύτερη φορά), είναι μικρότερη από ότι στο δείγμα που δεν είχε ξαναπεράσει αφαίρεση OH_2 . Τελικά, από τους σχετικούς υπολογισμούς προκύπτει ότι, με επανενυδάτωση σε RT, το πρώτο OH_2 επιστρέφει σε ποσοστό 75% περίπου που ωστόσο δεν είναι αρκετό για να αρθεί η αναδιπλωμένη δομή (Εικόνες 4.9 και 4.10). Αυτή η παρατήρηση μπορεί να αποδίδεται στο ότι η αποδίπλωση (όπως και η αναδίπλωση) αποτελεί μια συλλογική διαδικασία αλλαγής δομής. Επειδή μια ίνα μπορεί να είναι είτε ορθή είτε διπλωμένη, η μερική επαναφορά που παρατηρείται μπορεί να οφείλεται στην ολική επαναφορά μερικών σωματιδίων και όχι όλων. Επίσης, υποψίες εγείρονται για την πιθανή εμπλοκή του δομικού πορώδους και του μικροπορώδους των υλικών στο τελικό αποτέλεσμα.



Εικόνα 4.9 Μερική επανενυδάτωση του σεπιόλιθου SepSp1 μετά την απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ (NIR).



Εικόνα 4.10 Κύκλος αφυδάτωσης-επανενυδάτωσης-αφυδάτωσης σεπιόλιθου (TGA).

Στην εργασία των Post et al. [Pos07] που μελετάται η αφαίρεση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 με σύγχροτρον XRD αναφέρεται ότι ο σεπιόλιθος επιδεικνύει μια αλλαγή φάσης, με συρρίκνωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας, μεταξύ 330-380 °C που αποδίδεται στο δίπλωμα της δομής. Ωστόσο στην ίδια εργασία αναφέρεται επίσης ότι στους 300 °C περίπου ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αυξάνεται κατά 0.6 % και η αύξηση αυτή αποδίδεται κυρίως σε μια μικρή διόγκωση της σήραγγας κατά την διεύθυνση a (βλ. δομή, Κεφάλαιο 1). Ο Post αναφέρει επίσης ότι με το δίπλωμα αίρεται ο εκφυλισμός των δομικών OH και δημιουργούνται δύο ίσοι υποπληθυσμοί, ένας κοντά στη οξεία γωνία της διπλωμένης σήραγγας και ένας στην αμβλεία. Δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο πώς και αν συνδέονται αυτά τα γεγονότα με την διπλή κορυφή που παρατηρείται στο γράφημα TGA του SepSp1 κατά την απομάκρυνση του πρώτου OH_2 (βλ. Κεφάλαιο 3) και πώς η αφυδάτωση αυτή μπορεί να επηρεάζει έπειτα την επανενυδάτωση της αργίλου με τον τρόπο που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Το ενδιαφέρον είναι έντονο ωστόσο για περαιτέρω μελέτη της διαδικασίας του 'folding' στο σεπιόλιθο, αλλά και στον παλυγορσκήτη, και το πώς μπορεί αυτό να συμβάλλει στην αξιοποίηση των υλικών για νέες εφαρμογές.

4.4 Θερμοκρασία 'αναδίπλωσης' της δομής του σεπιόλιθου

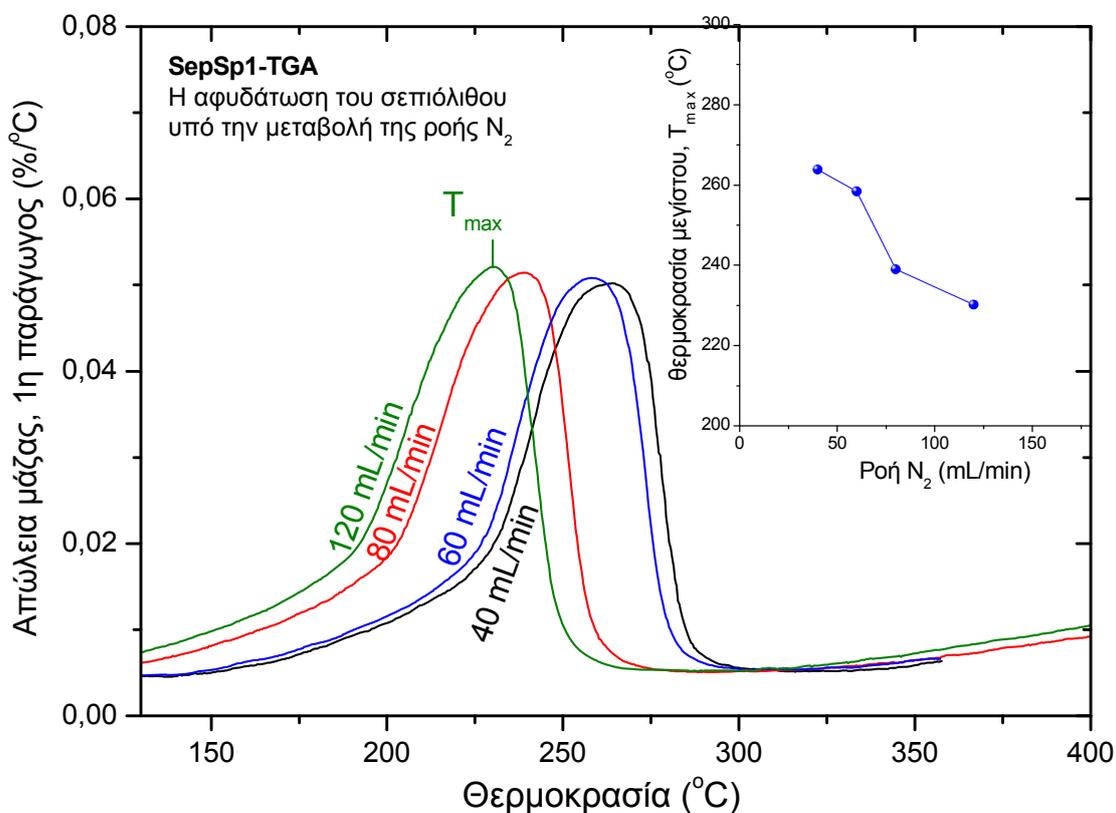
Στα προηγούμενα μέρη αυτού του κεφαλαίου παρουσιάστηκαν αποτελέσματα σχετικά με το πρώτο εκ των δύο σταδίων απομάκρυνσης των κρυσταλλικών OH_2 από τον σεπιόλιθο. Το στάδιο αυτό συνδέεται, σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, με την αναδίπλωση της δομής της αργίλου η οποία το καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η αναδίπλωση επέρχεται με την περιστροφή των πυριτικών στιβάδων κατά την αλλαγή της γωνίας των δεσμών Si-O-Si που συγκρατούν ενωμένες τις δοκίδες μεταξύ τους [Pos07, βλ. Κεφάλαιο 1]. Αν και οι σήραγγες δεν καταρρέουν σε αυτό το στάδιο, δεν είναι κατανοητό πώς η θέρμανση, με την κατ'επέκταση απομάκρυνση του πρώτου OH_2 , μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αναδίπλωσης.

Όπως φαίνεται από τα γραφήματα TGA (Εικόνα 3.22, Κεφ.3), αλλά και από τα φάσματα απορρόφησης στη 2^η παράγωγο (NIR) στην εικόνα 4.8, η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 στο σεπιόλιθο δείχνει να είναι μια συνεχώς εξελισσόμενη διαδικασία με την αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή 150-330 °C και επιπλέον, από τα συμπεράσματα της § 4.3, φαίνεται να επηρεάζεται από φαινόμενα μεταφοράς. Ωστόσο δεν είναι κατανοητό σε ποια ακριβώς τιμή της θερμοκρασίας αυτού του διαστήματος πραγματοποιείται το δίπλωμα της δομής και αν είναι μονοσήμαντη η τιμή αυτή. Για αυτό το λόγο, στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια πειράματα για τον σεπιόλιθο, συμπληρωματικά στα προηγούμενα, με τις τεχνικές TGA και NIR.

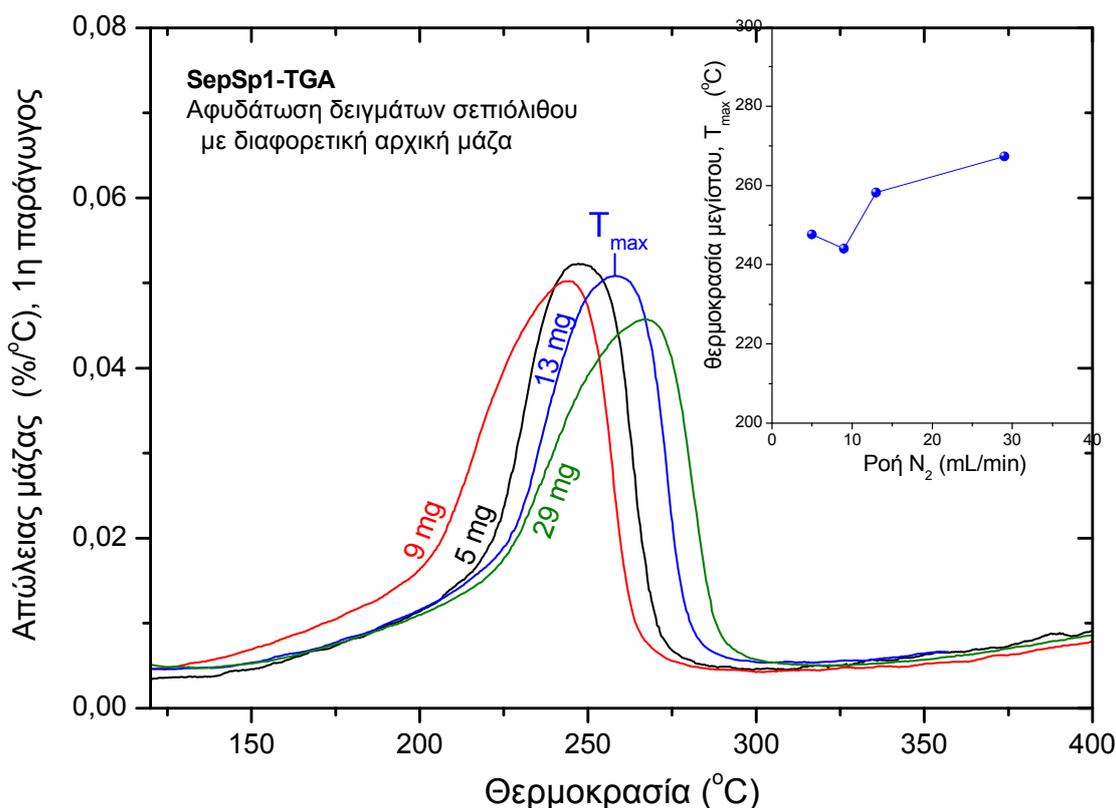
Μια σημαντική παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει την θερμοκρασία αποβολής του πρώτου OH_2 στον σεπιόλιθο είναι η ροή του αερίου αζώτου που βοηθά στην

απομάκρυνση των προϊόντων/υδρατμών από τον φούρνο της διάταξης TGA που γίνεται η καύση (Εικόνα 4.11). Παρατηρούμε ότι όσο η ροή του N₂ αυξάνεται (mL/min), ο σεπιόλιθος διπλώνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, δεδομένου ότι η αρχική μάζα του δείγματος δεν μεταβάλλεται (~13 mg). Όμοια μπορεί να είναι η εικόνα της αφυδάτωσης όταν μεταβάλλεται η αρχική ποσότητα του δείγματος που τοποθετήθηκε στο φούρνο, υπό σταθερή ροή N₂ (Εικόνα 4.12). Πιο συγκεκριμένα, στην εικόνα 4.12 φαίνεται ότι ένας διπλασιασμός της μάζας του δείγματος, στο εύρος τιμών 10-30 mg, μπορεί να επιφέρει μετατόπιση της αφυδάτωσης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (κατά ~10 °C).

Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για το στάδιο της ζεολιθικής αφυδάτωσης με TGA, δηλ. το πώς αυτή επηρεάζεται από την ποσότητα του δείγματος και τη ροή του N₂. Η μόνη διαφορά ίσως αυτού του σταδίου, από εκείνο του πρώτου OH₂, είναι ότι επειδή μπορεί να ξεκινά σε συνήθεις θερμοκρασίες (συνθήκες RT) δεν είναι εύκολο να διακριθεί και να μελετηθεί. Με αύξηση π.χ. της ροής N₂, θα μπορούσε να μετακινηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά δεν θα ήταν δυνατό να παρατηρηθεί, καθώς το κατώτατο όριο που μας επιτρέπει η διάταξη TGA να διαξάγουμε μια μελέτη είναι η θερμοκρασία δωματίου. Αν αντίθετα μειώσουμε τη ροή N₂ στο δείγμα για να μετατοπίσουμε τη ζεολιθική αφυδάτωση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, θα έχουμε μεγαλύτερα σφάλματα λόγω της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης των υδρατμών από το θάλαμο του TGA.



Εικόνα 4.11 Η απομάκρυνση του πρώτου OH₂ από τον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο με την μεταβολή της ροής N₂ (TGA).

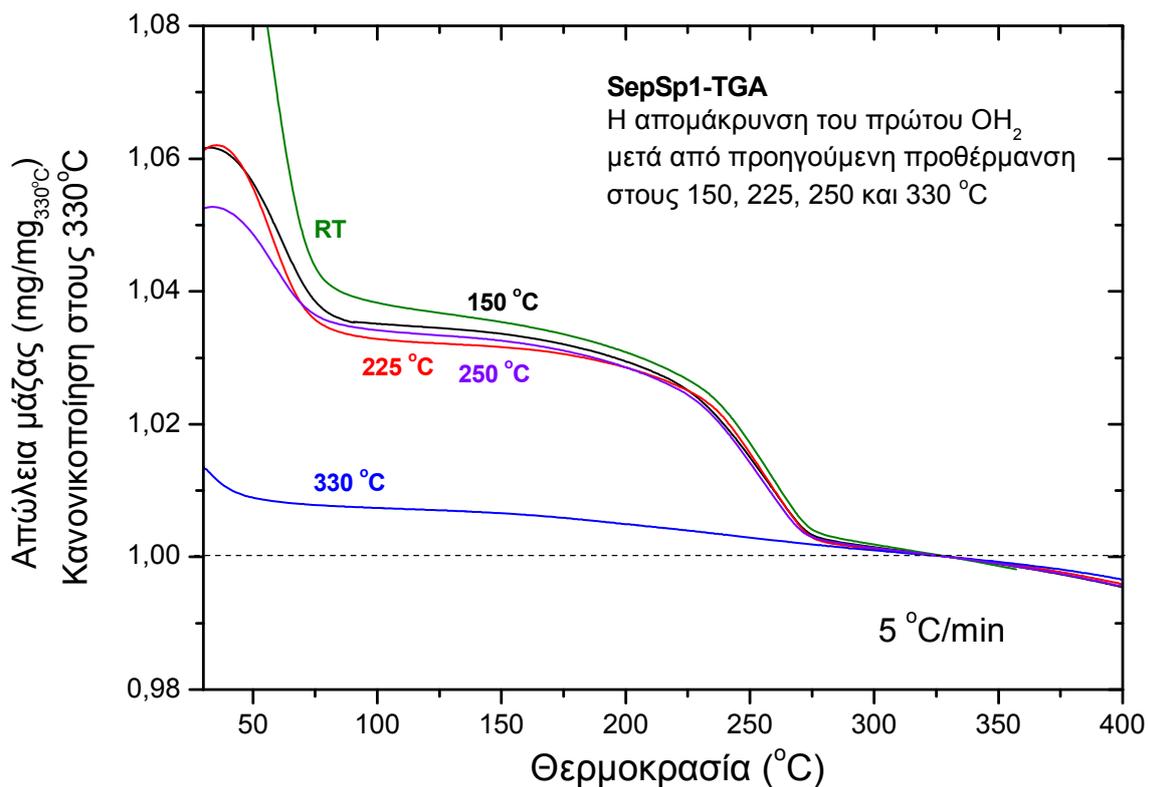


Εικόνα 4.12 Η απομάκρυνση του πρώτου OH_2 από τον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο με την μεταβολή της αρχικής μάζας του δείγματος (TGA).

Όσον αφορά τις θερμοκρασίες μεταξύ 350-900 °C όπου παρατηρούνται τα στάδια της κατάρρευσης των σηράγγων, με την απομάκρυνση του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 , και της περαιτέρω αφυδροξυλίωσης, τα φαινόμενα είναι πιο σταθερά και δεν φάνηκε να επηρεάζονται ούτε από την αρχική μάζα του δείγματος στο φούρνο ούτε και από το ρυθμό παροχής N_2 .

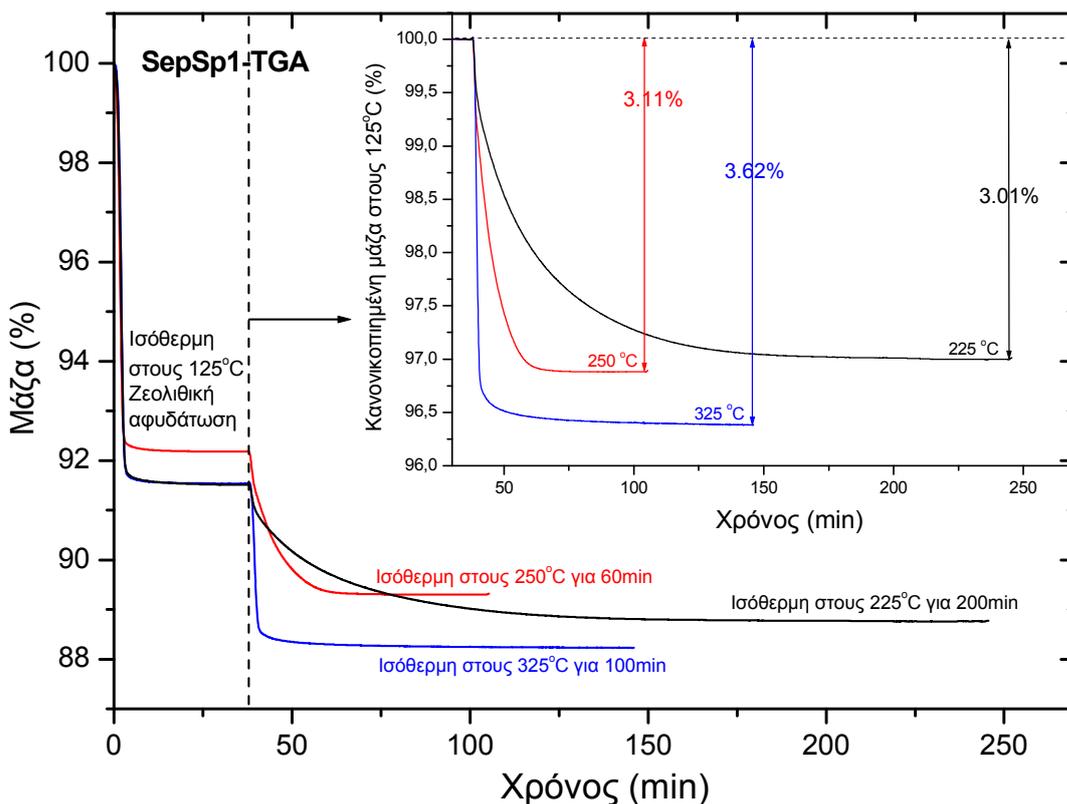
Η πιο αξιοσημείωτη παρατήρηση όμως στα πειράματα των εικόνων 4.11-4.12 είναι ότι με την τεχνική TGA φαίνεται να μπορεί να επιτευχθεί το δίπλωμα της δομής του σεπιόλιθου ως τους ~270 °C, ενώ η θέρμανση μεγαλύτερων ποσοτήτων της αργίλου (της τάξης των μερικών εκατοντάδων mg) σε κοινό φούρνο όπου οι υδρατμοί δεν απομακρύνονται το ίδιο εύκολα δείχνει ότι η αναδίπλωση φτάνει στους ~350 °C (Εικόνα 4.8, NIR). Οπότε ένα ερώτημα που γεννάται είναι το τι συμβαίνει στη δομή όταν θερμαίνεται σε κοινό φούρνο σε θερμοκρασίες κοντά στους 270 °C, στη θερμοκρασία δηλαδή που το TGA μας λέει ότι το στάδιο του πρώτου OH_2 έχει ολοκληρωθεί. Στην εικόνα 4.8 με την τεχνική NIR είδαμε ότι, στους 270 °C με θέρμανση σε κοινό φούρνο, ο σεπιόλιθος περνά σιγά σιγά στην αναδίπλωση ωστόσο δεν γνωρίζουμε σε τι ποσοστό έχει απομακρυνθεί ποσότητα του πρώτου OH_2 .

Για αυτή την απάντηση πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα που απεικονίζονται στην εικόνα 4.13. Σε αυτή την εικόνα, η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την ισόθερμη προθέρμανση μιας ποσότητας σεπιόλιθου ~300 mg, σε κοινό φούρνο για 2 h περίπου σε κάποια θερμοκρασία μεταξύ 150-330 °C, και έπειτα την εξέταση μέρους του εναπομείνοντος δείγματος προκειμένου να ταυτοποιηθεί το ποσοστό του OH₂ που παρέμεινε στην άργιλο. Μελετήθηκε η ποσότητα του OH₂ που παραμένει στο υλικό όταν αυτό πριν έχει υποστεί κατεγγρασία σε κοινό φούρνο στους 150, 225, 250 και 330 °C. Στην εικόνα 4.13 αυτή η ποσότητα συγκρίνεται με το ποσοστό του OH₂ όπως αυτό προσδιορίζεται από την αφυδάτωση δείγματος που δεν έχει άλλη θερμική προϊστορία (προερχόμενου δηλαδή από συνθήκες RT). Παρατηρείται ότι ως τους 250 °C, σε κοινό φούρνο, το πρώτο κρυσταλλικό OH₂ δεν έχει απομακρυνθεί. Γιατί με βάση τις εικόνες 4.9 και 4.10 διαπιστώνεται ότι η υπόθεση του να επαναπροσλαμβάνεται OH₂, κατά την μεταφορά του δείγματος από τον κοινό φούρνο στην διάταξη του TGA, μάλλον δεν ευσταθεί.

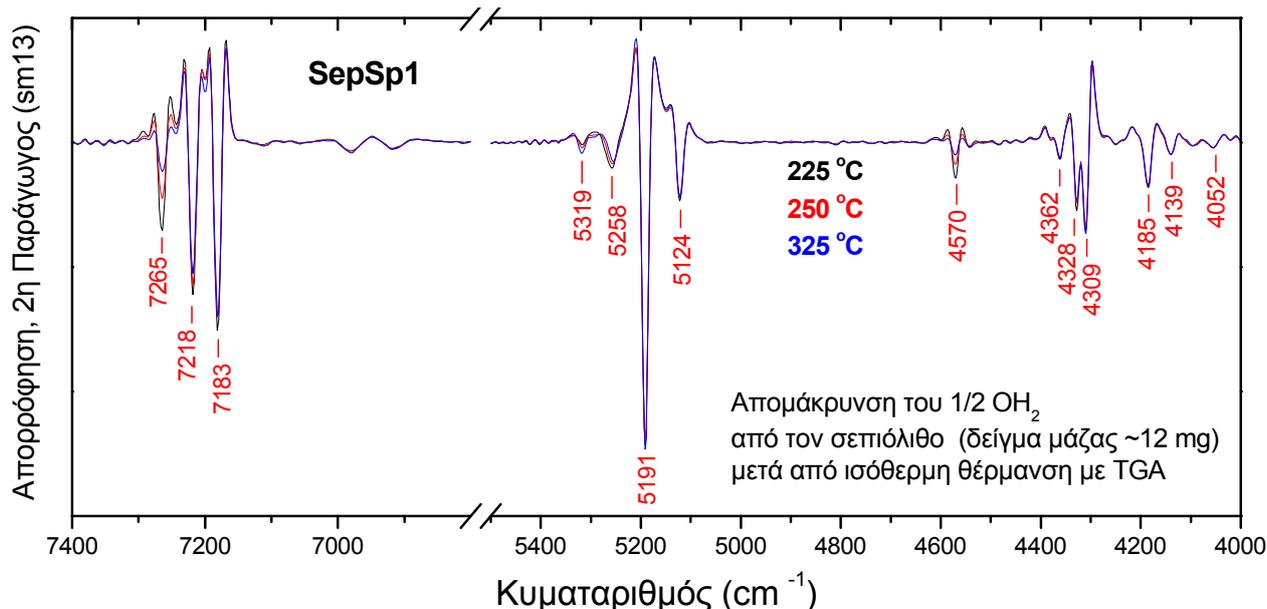


Εικόνα 4.13 Αφυδάτωση δειγμάτων σεπιόλιθου στα οποία προηγήθηκε προθέρμανση σε κοινό φούρνο. Το πρώτο κρυσταλλικό OH₂ δεν έχει φύγει με προθέρμανση στους 250 °C .

Η ισόθερμη προθέρμανση όμως, με TGA (Εικόνα 4.14) με ροή N_2 , μικρότερων ποσοτήτων της αργίλου SepSp1, στις ίδιες θερμοκρασίες και για χρόνους της ίδιας τάξεως, δεν έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα για την απομάκρυνση του πρώτου OH_2 με εκείνα που απεικονίζονται στην εικόνα 4.13 για μεγαλύτερες μάζες δειγμάτων. Στην εικόνα 4.14 φαίνεται ότι μεταξύ 225-250 °C μια μικρή ποσότητα σεπιόλιθου, ~12 mg, χάνει το 3.0-3.1% της ζεολιθικά αφυδατωμένης μάζας. Αυτό το ποσοστό αντιστοιχεί στο 77-80 % του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 , αφού όπως προαναφέρθηκε αυτό συνολικά υπολογίζεται στο 3.9 % της μάζας του ζεολιθικά αφυδατωμένου σεπιόλιθου. Και το πιο ενδιαφέρον όλων είναι ότι από την κατόπιν μελέτη των δειγμάτων της εικόνας 4.14, δηλαδή των δειγμάτων από τα οποία είχε αφαιρεθεί το ~80 % του πρώτου OH_2 , με την τεχνική NIR φάνηκε ότι η δομή είχε διπλώσει (Εικόνα 4.15).



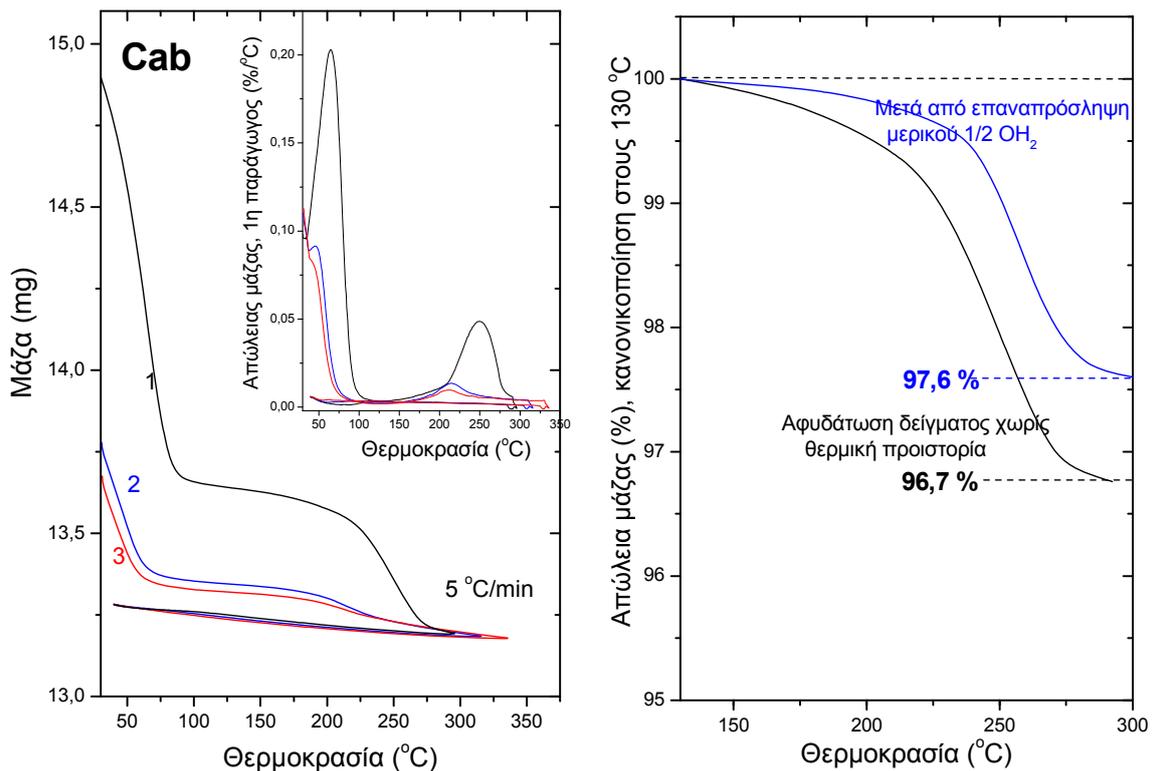
Εικόνα 4.14 Απώλεια πρώτου κρυσταλλικού OH_2 στον σεπιόλιθο, με ισόθερμη κατεργασία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (αρχική μάζα δείγματος ~12 mg), (TGA).



Εικόνα 4.15 Επαλήθευση με NIR του διπλώματος της δομής του σεπιόλιθου με την απώλεια του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 , με ισόθερμη κατεργασία σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (αρχική μάζα δείγματος ~12 mg) με TGA (βλ. εικόνα 4.14).

Κάτι που επίσης παρουσιάζει ενδιαφέρον στη μελέτη του ‘folding’ στο σεπιόλιθο είναι η επανενυδάτωση του σεπιόλιθου Cab κατόπιν της απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 . Όπως είδαμε στην § 3.5 με την τεχνική Hi-Res TGA, το προφίλ αφυδάτωσης του Cab σε αυτό το στάδιο είναι διαφορετικό από το αντίστοιχο του SepSp1. Ενώ στον SepSp1 το πρώτο OH_2 φαίνεται να απομακρύνεται μέσω δύο επικαλυπτόμενων σταδίων, στον Cab δεν ισχύει το ίδιο. Οπότε πραγματοποιήθηκε το ακόλουθο πείραμα, προκειμένου να διαπιστωθεί αν και ο Cab παρουσιάζει την ίδια δυσκολία στο να επαναπροσλάβει ποσότητα κρυσταλλικού OH_2 μετά από θέρμανση στους 325 °C. Ουσιαστικά το πείραμα αυτό είναι ένας κύκλος αφυδάτωσης-επανενυδάτωσης-αφυδάτωσης. Μια αρχική ποσότητα (~ 15 mg) Cab εισήχθη στο TGA και με ένα πρόγραμμα θέρμανσης 5 °C/min θερμάνθηκε ως τους 325 °C για την απομάκρυνση του OH_2 (Καμπύλη 1, Εικόνα 4.16 αριστερά). Κατόπιν, με συνεχή παροχή N_2 , το δείγμα αφέθηκε να ισορροπήσει ξανά σε θερμοκρασία δωματίου εντός της διάταξης TGA. Όταν αυτό επετεύχθη, ο θάλαμος του TGA άνοιξε για 20 min ώστε το δείγμα να επανενυδατωθεί, μερικώς σε αυτό το χρονικό διάστημα. Μετά το πέρας των 20 λεπτών το πείραμα επαναλήφθηκε άλλες δύο φορές με τον ίδιο τρόπο για το ίδιο δείγμα (Καμπύλες 2 και 3, Εικόνα 4.16 αριστερά). Δηλαδή έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί το ποσοστό του OH_2 που επαναπροσλήφθηκε στο διάστημα των 20 min. Από την εικόνα 4.16 είναι προφανές ότι σε ένα χρονικό διάστημα επανενυδάτωσης αυτής της τάξης ο Cab μπορεί να επαναπροσλάβει περίπου το 20% του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 . Για μεγαλύτερο χρόνο επανενυδάτωσης μετά την αφαίρεση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 , της τάξης των μερικών ημερών, το δείγμα του σεπιόλιθου Cab φάνηκε να μπορεί να επαναπροσλάβει κατά την επαφή του με την ατμόσφαιρα το 72% του κρυσταλλικού

OH₂. Το ποσοστό αυτό είναι πολύ κοντά στο 75% του πρώτου OH₂ που μπορεί να επανέλθει και στον σεπιόλιθο SepSp1 (Εικόνα 4.10). Οπότε, συστηματικά ο σεπιόλιθος φαίνεται να μην μπορεί να αποκαταστήσει σε συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες όλο το πρώτο κρυσταλλικό OH₂ που χάνεται σε θερμοκρασίες 300+ °C. Ενδιαφέρον θα είχε ίσως να εξεταστεί με κάποια μέθοδο, π.χ. εφαρμογή υδροθερμικών συνθηκών, αν θα μπορούσε το OH₂ να επιστέψει κατά 100 % και να αποκαταστήσει την κυψελώδη δομή με την παρουσία των σηράγγων.



Εικόνα 4.16 Μελέτη του σταδίου απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ στον σεπιόλιθο Cab με έναν κύκλο αφυδάτωσης-επανενυδάτωσης σε ατμόσφαιρα (20 min)-αφυδάτωσης (δεξιά), και με μερική επανενυδάτωση ως προς το OH₂ (αριστερά).(TGA)

Καταληκτικά, αυτό που μπορούμε να επισημάνουμε μέσα από τα προηγούμενα προκαταρκτικά πειράματα, για τον ορισμό της θερμοκρασία του 'folding' στο σεπιόλιθο, είναι ότι αυτή δεν φαίνεται να ορίζεται μονοσήμαντα. Το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH₂ φαίνεται να εμφανίζει μια πολυπλοκότητα και μια δυναμική συμπεριφορά. Μεγάλο ενδιαφέρον θα είχε να πραγματοποιηθούν/επεκταθούν παρόμοια πειράματα αφυδάτωσης-επανενυδάτωσης και σε παλυγορσκιτικά δείγματα ώστε να διαπιστωθεί αν κι εκεί η αναδίπλωση των δομών επιδεικνύεται με ανάλογο τρόπο, αν και το πολυσωματικό μοντέλο επιβάλλει οι άργιλοι μεικτού διοκταεδρικού/τριοκταεδρικού χαρακτήρα να εμφανίζουν και ένα πιο πολύπλοκο δομικό πορώδες (Εικόνα 1.7, Κεφάλαιο 1).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα και Προοπτικές

Όπως είδαμε, ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκήτης είναι φυλλοπυριτικά ορυκτά υλικά με χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή τύπου 2:1. Ιδιαίτερο γνώρισμά τους είναι η παρουσία σπράγγων που προσδίδουν στα υλικά μεγάλη ειδική επιφάνεια και μπορούν να συγκρατούν διαφορετικούς τύπους H_2O . Οι προσροφητικές και ρεολογικές τους ιδιότητες τα καθιστούν εξαιρετικά ενδιαφέροντα σε σύγχρονες εφαρμογές και η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων τους συνεχίζεται διαρκώς.

Στην εργασία αυτή μας απασχόλησε κυρίως το ερώτημα του πως μπορεί να συνδέονται μεταξύ τους οι δομές του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη σε ορυκτά που έχουν ενδιάμεση σύσταση. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάστηκε συνοπτικά η εικόνα της δομής των δύο υλικών, όπως αυτή είναι διαδεδομένη σήμερα, και σύμφωνα με αυτή λίγες διαφορές υπάρχουν ανάμεσά τους. Οπότε το ενδιαφέρον εστιάζεται τόσο στη μεταξύ τους διάκριση όσο και στο συσχετισμό τους.

Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν δημοσιευθεί ως σήμερα, κυρίως με τεχνικές χημικής ανάλυσης [Gal99], XRD και σύγχροτον XRD [Dri71, Art94, Chi03, Pos07, Pos08], περίθλαση νετρονίων [Giu04] και φασματοσκοπικές τεχνικές [Gio06, Gio07, Chry09] ο σεπιόλιθος μπορεί να διακριθεί από τον παλυγορσκήτη. Ωστόσο ερωτήματα που αφορούν το σχηματισμό πολυσωμάτων [Sta11] αλλά και ενδεχομένως την ύπαρξη μιας διαφορετικής από τα γνωστά δομής, αυτής του αμιγούς τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη, συνεχίζουν να απασχολούν.

Σε αυτή την εργασία έγινε για πρώτη φορά μια πιο συστηματική προσπάθεια μελέτης για τη διάκριση του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη, κυρίως με τη μέθοδο της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA). Οι αντιδράσεις αφυδάτωσης των αργίλων του σεπιόλιθου και του παλυγορσκήτη παρουσιάζουν ένα πολύπλοκο προφίλ και μπορεί να επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες στον χώρο που πραγματοποιούνται. Η παρουσία υδρατμών στο χώρο και το ιδιαίτερο πορώδες των υλικών φαίνεται να επιδρούν με ένα δυναμικό τρόπο στα δύο πρώτα στάδια αφυδάτωσης των υλικών, δηλαδή αυτά της ζεολιθικής αφυδάτωσης και της απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 , και ίσως δυσκολεύουν τις κινητικές μελέτες. Τα στάδια αυτά όμως θεωρούνται και τα πιο σημαντικά τόσο για την διάκριση των υλικών όσο και για την κατεργασία και αξιοποίηση τους.

Αρχικά αναζητήθηκε μια μέθοδος για τη συλλογή κινητικών δεδομένων που αφορούν τα στάδια αφυδάτωσης των αργίλων ώστε να μπορεί να αποδίδει τη σύγκριση των υλικών με τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Σύμφωνα με τις οδηγίες της διεθνούς συνομοσπονδίας θερμικής ανάλυσης και θερμιδομετρίας (ICTAC) οι κινητικές μελέτες πρέπει να περνούν μέσα από συγκεκριμένα στάδια [Vya11]. Ένα πρώτο βήμα

προσέγγισης των κινητικών μεγεθών είναι η εφαρμογή μιας isocoverisional model-free μεθόδου στα πειραματικά δεδομένα. Αυτή η διαδικασία όμως δεν φάνηκε να επιτρέπει ικανοποιητικά την διάκριση των επί μέρους σταδίων αφυδάτωσης του σεπιόλιθου. Τα μοντέλα των Kissinger-Sunose-Akahira και Ozawa-Flynn-Wall, καθώς και η μέθοδος του Friendman, αν και είδαμε να συμφωνούν μεταξύ τους για τις τιμές που αποδίδουν στην ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) των δύο σταδίων απομάκρυνσης του κρυσταλλικού OH_2 από τον σεπιόλιθο SepSp1, είναι αρκετά απαιτητικά στην εφαρμογή τους και η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων ως προς αυτά περιορίστηκε σε ένα προκαταρκτικό μόνο στάδιο. Στην βιβλιογραφία, καθόσον γνωρίζουμε, δεν αναφέρονται τιμές της E_a για τα στάδια αφυδάτωσης σεπιόλιθου και παλυγορσκήτη με αυτά τα μοντέλα. Επιπλέον οι τιμές αυτές δεν είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που αναφέρονται [Nag74, Kiy89] με την εφαρμογή την μεθόδου του Kissinger για το σεπιόλιθο. Οπότε δεν συνεχίστηκε η μελέτη για την εξαγωγή των κινητικών μεγεθών και για τα στάδια αφυδάτωσης του παλυγορσκήτη με τις isocoverisional μεθόδους, η εφαρμογή των οποίων αποτελεί επίσης μια διαδικασία όπου υπεισέρχονται αρκετά σφάλματα για την μελετούμενη οικογένεια αργίλων. Ωστόσο, η πιο προσεκτική επεξεργασία των δεδομένων που συλλέχθηκαν με τα εργαλεία αυτών και άλλων κινητικών μεθόδων, παράλληλα με την επέκταση των κινητικών προβλέψεων με τον καθορισμό των μοντέλων των αντιδράσεων και των προεκθετικών παραγόντων ή με μεθόδους 'fitting' [Vya11], μπορεί να αποτελέσει στόχο μελλοντικής έρευνας.

Η προσπάθεια για προσδιορισμό των κινητικών μεγεθών αυτών των σταδίων συνεχίστηκε λοιπόν με την μέθοδο του Kissinger [Kis56, Nag74, Kiy89]. Η κινητική αυτή μέθοδος επέτρεψε την συγκριτική μελέτη των υλικών μας. Η εφαρμογή προγραμμάτων θέρμανσης με σταθερούς ρυθμούς (0.5-20 °C/min) σε δείγματα των αργίλων και η παρατήρηση των γραφημάτων της μείωσης της μάζας συναρτήσε της θερμοκρασίας, σε 1^η παράγωγο, επέτρεψε τη διάκριση των σταδίων αφυδάτωσης.

Σύμφωνα με τους Stathopoulou et al. [Sta11] αναφέρθηκε ότι ο μοριακός τύπος (πολυσωματικό μοντέλο) που μπορεί να περιγράψει όλα τα υλικά της οικογένειας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη είναι ένας εκ των δύο: $y\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y)[x\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ ή $y'\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot (1-y')[x'\text{Mg}_2\text{Fe}_2 \cdot (1-x')\text{Mg}_2\text{Al}_2]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$. Τα x και y προσδιορίζονται μέσω μιας μεθόδου που κάνει χρήση των δεδομένων των NIR φασμάτων των αργίλων [Chry09] και συνδέονται αντίστοιχα με το διοκταεδρικό (Al, Fe) και το τριοκταεδρικό (Mg) ποσοστό στα υλικά. Τα δείγματα που έχουν μελετηθεί ως σήμερα έχουν οριοθετηθεί ως εξής: $0 < y' = y / (2-y) < 0.33$ και $0 < x = x' < 0.7$ [Sta11]. Σε αυτή την εργασία έγινε επέκταση αυτών των ορίων με ένα δείγμα που φαίνεται να έχει ιδιαίτερα αυξημένο τριοκταεδρικό ποσοστό (RDMXA, $y=0.63$ ή $y'=0.46$) και στη συνέχεια υλικά με κρίσιμες τιμές x και y μελετήθηκαν ως προς την αφυδάτωσή τους με TGA προκειμένου να διαπιστωθεί αν ο διαχωρισμός τους είναι σαφέστερος με αυτή την τεχνική.

Η ζεολιθική αφυδάτωση στον σεπιόλιθο και στον παλυγορσκήτη ολοκληρώνεται ως τους 130 °C ($E_a=70-85$ kJ/mol κατά Kissinger). Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με

την εικόνα της απομάκρυνσης του ζεολιθικού H_2O από φασματοσκοπικά δεδομένα [Gio06, Sta11]. Για αυτό το στάδιο αφυδάτωσης παρατηρούνται τόσο διαφορές όσο και ομοιότητες μεταξύ σεπιόλιθου και παλυγορσκήτη. Ωστόσο, μόνον η εφαρμογή της μεθόδου του Kissinger στα δεδομένα που συλλέχθηκαν με την τεχνική TGA για την ζεολιθική αφυδάτωση δεν αρκεί για την διάκριση των δύο υλικών και των πολυσωμάτων τους. Αντίθετα, η απομάκρυνση του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 μεταξύ 150-330 °C, που επιφέρει και την αναδίπλωση της εκάστοτε δομής, είναι πιο ενδεικτική για την διάκριση σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη με TGA. Αν και οι τιμές της E_a αυτού του σταδίου δεν διαφέρουν σημαντικά στα υλικά (100-140 kJ/mol, κατά Kissinger) είναι αξιοσημείωτη η παρατήρηση ότι στον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο ($y=1, x=0$) το στάδιο αυτό ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι στους παλυγορσκήτες ($y<1, x>0$), ενώ ο αμιγώς διοκταεδρικός παλυγορσκήτης ($y=0$) χάνει το πρώτο OH_2 σε χαμηλότερη θερμοκρασία από οποιοδήποτε άλλο υλικό της οικογένειας. Το μεγάλο ενδιαφέρον όμως, ως προς αυτό το στάδιο αφυδάτωσης, εστιάζεται στα υλικά μεικτού τύπου ($0<y<1$) όπου αυτό το στάδιο εμφανίζεται με ένα πιο σύνθετο προφίλ. Συνοπτικά δηλαδή, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει ο τριοκταεδρικός χαρακτήρας μιας αργίλου, η απομάκρυνση του πρώτου OH_2 ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ισχύος του πολυσωματικού μοντέλου.

Με θέρμανση σε ακόμα πιο μεγάλες θερμοκρασίες, επέρχεται η κατάρρευση των σηράγγων και η αποβολή του δεύτερου κρυσταλλικού OH_2 από τις αργίλους στους 400-500 °C ($E_a=170-200$ kJ/mol), ενώ η αφυδροξυλίωση των υλικών λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>500 °C). Στον τριοκταεδρικό σεπιόλιθο ($y=1$) το στάδιο απομάκρυνσης των δομικών OH παρατηρείται στους ~750 °C ενώ στον διοκταεδρικό παλυγορσκήτη ($y=0$) κάτω από τους 500 °C. Ωστόσο, στον παλυγορσκήτη με το υψηλότερο γνωστό τριοκταεδρικό ποσοστό (RDMXA, $y=0.63$) παρατηρήθηκε ότι το προφίλ της αφυδροξυλίωσης δεν εμφανίζει κάποια συνιστώσα στους 750 °C που να ομοιάζει με σεπιόλιθο. Ο RDMXA επιδεικνύει ένα γεγονός στους ~640 °C, το οποίο αποδίδεται στην περαιτέρω αφυδροξυλίωσή του, και αυτό αποτελεί ένδειξη ύπαρξης τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη που θεωρητικά περιγράφεται ως $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ [Bra40]. Μελλοντικά, απαιτείται η μελέτη περισσότερων δειγμάτων (με διαφορετικές τιμές x και, ιδίως, y) με τη μέθοδο του Kissinger για μια καλύτερη και πιο λεπτομερή εικόνα της επίδρασης της σύστασης της οκταεδρικής στιβάδας στην απομάκρυνση του πρώτου OH_2 .

Εκτός των παραδοσιακών κινητικών μεθόδων που προαναφέρθηκαν και που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των αργίλων έγινε επίσης προσπάθεια προσέγγισης των κινητικών μεγεθών των σταδίων αφυδάτωσης αυτών των υλικών με πιο σύγχρονες τεχνικές θερμοβαρυτικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη TGA στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα του παρόντος (Q500 της TA Instruments), είναι εφοδιασμένη με τα εργαλεία Hi-Res TGA και Modulated TGA. Και με τις δύο αυτές τεχνικές έγιναν προκαταρκτικές μετρήσεις για την μελέτη της απομάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 από τον σεπιόλιθο SepSp1.

Με τον προγραμματισμό ενός πειράματος Hi-Res TGA ένα δείγμα υπόκειται σε θέρμανση δυναμικού ρυθμού ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Όπως κατέσται σαφές από την μελέτη του πρώτου OH_2 του SepSp1, η πορεία ενός Hi-Res TGA πειράματος και το τελικό του αποτέλεσμα καθορίζονται από την πολυπλοκότητα του σταδίου αποσύνθεσης. Ο ρυθμός θέρμανσης καθορίζεται ουσιαστικά από την ανταπόκριση του συστήματος Hi-Res στις αλλαγές του ρυθμού της αντίδρασης ($\%/ \text{min}$) που μελετάται σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Για την ακρίβεια, ενώ με την μέθοδο του Kissinger το στάδιο απομάκρυνσης του πρώτου OH_2 του SepSp1 μεταξύ $150\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται ως ένα γεγονός με $E_a=102 \pm 5\text{ kJ/mol}$, με την τεχνική Hi-Res το ίδιο στάδιο διακρίνεται με δύο επικαλυπτόμενες αντιδράσεις με $E_a=123\pm 13\text{ kJ/mol}$ και $E_a=132\pm 17\text{ kJ/mol}$ αντίστοιχα. Το τι ακριβώς αντιπροσωπεύουν αυτές οι αντιδράσεις στον SepSp1 δεν είναι απολύτως σαφές. Στο κεφάλαιο 3, όπου περιγράφονται τα αντίστοιχα πειράματα, αναφέρθηκε ότι ίσως αυτή η αλληλοεπικάλυψη να είναι ένδειξη τριοκταεδρικού παλυγορσκήτη εντός του σεπίδλιθου ή να οφείλεται στο μήκος των ινών, στην κοκκομετρία και το πορώδες του υλικού, ωστόσο τίποτα από αυτά δεν είναι ξεκάθαρο και όλα παραμένουν υπό διερεύνηση.

Τα αποτελέσματα όμως δεν ήταν το ίδιο ικανοποιητικά με τα modulated TGA πειράματα. Η τεχνική αυτή που πρακτικά βασίζεται στην επιβολή ενός προγράμματος ταλαντούμενης θερμοκρασίας, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ταλαντούμενου ρυθμού απώλειας μάζας και μέσω μιας μόνο μέτρησης είναι δυνατόν να εξαχθούν οι κινητικές πληροφορίες για ένα στάδιο αποσύνθεσης. Στην περίπτωση της από-μάκρυνσης του πρώτου κρυσταλλικού OH_2 από τον SepSp1, προκαταρκτικά πειράματα με MTGA έδωσαν τιμές E_a της τάξης των 200 kJ/mol που είναι πάρα πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές που προσδιορίστηκαν για αυτό το στάδιο με τις προηγούμενες μεθόδους. Η τεχνική χρησιμοποιεί τα δεδομένα μιας μόνο μέτρησης για την εξαγωγή της E_a μέσω Fourier deconvolution [Bla98]. Το πλεονέκτημά της είναι σαφώς η εξοικονόμηση χρόνου στα πειράματα και για αυτό το λόγο αποτελεί μια ανερχόμενη τεχνική κινητικών μελετών.

Πέραν των κινητικών μελετών πραγματοποιήθηκε επίσης η μελέτη της ζεολιθικής αφυδάτωσης του SepSp1 συναρτήσει των συνθηκών σχετικής υγρασίας στην ατμόσφαιρα, κατόπιν εξισορρόπησης σε άλατα και P_2O_5 [Gre77], παράλληλα με τεχνικές TGA και NIR. Παρατηρήθηκε η ξηρή ζεολιθικά φάση σε ποσοστά 0-4 %RH, ο σχηματισμός μιας ενδιάμεσης φάσης για ποσοστά 6-18 %RH όπου οι σήραγγες συγκρατούν περίπου 4 μόρια H_2O ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα, ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας η άργιλος προσροφά απότομα επιφανειακό και φυσιορροφημένο H_2O . Ο μέγιστος αριθμός μορίων που φαίνεται να συγκρατεί η άργιλος, ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα, στις σήραγγες είναι 8 [Cat99, Buk13]. Η μελέτη αυτή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και δίνει πληροφορίες για το πώς μπορεί να αξιοποιηθεί ουσιαστικά η επιφάνεια της αργίλου και για το ποιο είναι το κρίσιμο μέγεθος άλλων μορίων που μπορούν να προσροφηθούν στο εσωτερικό των σηράγγων. Σκοπό έχει να επεκταθεί στο μέλλον και σε παλυγορσκιτικά δείγματα. Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον έχει το γεγονός

ότι η ζεολιθική αφυδάτωση είναι μια αναστρέψιμη διαδικασία. Ο σχηματισμός της ενδιάμεσης φάσης, που περιγράφηκε πριν κατά την ζεολιθική αφυδάτωση, μπορεί να παρατηρηθεί και κατά την επαναπρόσληψη του ζεολιθικού H₂O κατά την επανενυδάτωση του σεπιόλιθου με έκθεση στην ατμόσφαιρα. Επίσης έγινε για πρώτη φορά, η συσχέτιση των φασμάτων μέσου υπερύθρου της απομάκρυνσης/επαναπρόσληψης του ζεολιθικού H₂O στον σεπιόλιθο με την θερμοκρασία που πραγματοποιούνται αυτές οι διαδικασίες. Παρατηρήθηκε ότι και ως τους 80 °C σε συνθήκες υγρασίας περιβάλλοντος μπορεί πρακτικά να απομακρυνθεί το ζεολιθικό H₂O από τον σεπιόλιθο.

Επιπλέον, αφότου διαπιστώθηκε με δυναμικούς ρυθμούς θέρμανσης (Hi-Res TGA) ότι κατά την απομάκρυνση του πρώτου OH₂ (που συνδέεται με την αναδίπλωση της δομής) στον σεπιόλιθο SepSp1 διακρίνονται αλληλοεπικαλυπτόμενες αντιδράσεις κατά την θέρμανση μεταξύ 150-330 °C, έγινε η συστηματικότερη μελέτη του σεπιόλιθου σε αυτό το στάδιο τόσο με τεχνικές TGA όσο και με φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου [Buk10]. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στην σύγκριση των σεπιολίθων SepSp1 και Cab γιατί φάνηκε να εμφανίζουν διαφορετικό προφίλ απομάκρυνσης του πρώτου OH₂ σε Hi-Res TGA. Ο Cab δείχνει να διπλώνει σε λίγο χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι ο SepSp1, ενώ και οι δύο σεπιόλιθοι φαίνεται να μπορούν να επαναπροσλάβουν το 70-75% περίπου του απολεσθέντος OH₂ όταν επανεκτίθενται στην ατμόσφαιρα κατόπιν θέρμανσης στους ~330 °C. Άλλοι σεπιόλιθοι που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να επιδεικνύουν διαφορετικούς τύπους μικροπορώδους [Suá12]. Ίσως αυτό το πορώδες να είναι μια παράμετρος στην πολυπλοκότητα που επιδεικνύει η αναδίπλωση των δομών των αργίλων με την απομάκρυνση του πρώτου OH₂, αλλά πολλά μένουν ακόμα να απαντηθούν. Και ακόμη πιο πολλά είναι τα ανοιχτά ερωτήματα ως προς την αναδίπλωση των παλυγορσκιτών όπου μπορεί να επηρεάζεται και από την παρουσία πολυσωμάτων [Sta11].

Αντικείμενο μελλοντικής έρευνας θα μπορούσε επίσης να είναι η μελέτη των υλικών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Στην βιβλιογραφία αναφέρονται πειράματα με DSC σε σεπιόλιθο και παλυγορσκίτη στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500 °C [Fro03]. Τα γεγονότα που παρατηρούνται σε αυτή την περιοχή με συμβατικές τεχνικές DSC είναι ενδόθερμα για αυτές τις αργίλους, αν και οι Frost και Ding [Fro03] στην εργασία τους χρησιμοποιούν μεθόδους deconvolution για την διάκριση των μεταπτώσεων φάσης των υλικών που δεν είναι πλήρως αποδεκτές. Θα μπορούσε λοιπόν να γίνει η συστηματική μελέτη των υλικών μας, ως προς την μεταβλητή σύσταση της οκταεδρικής στοιβάδας σε ιόντα, με τεχνικές DSC. Μια τέτοια μελέτη θα μπορούσε ενδεχομένως να συμπληρώσει την παρούσα εργασία και στην απόκτηση κινητικών μεγεθών για σεπιόλιθο και παλυγορσκίτη με μεθόδους θερμικής ανάλυσης.

Κλείνοντας, αξίζει να γίνει αναφορά στην αξιοποίηση αυτών των ορυκτών για την ανάπτυξη εφαρμογών. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μία έξαρση ενδιαφέροντος στην

τροποποίηση τους και την κατασκευή νέων νανοσύνθετων υλικών με ξεχωριστές ιδιότητες. Μεταξύ άλλων αναφέρεται ότι ειδικές χημικές ενώσεις, τα οργανοσιλάνια, είναι αποτελεσματικές στην χημική τροποποίηση των επιφανειών υλικών που χρησιμοποιούνται ως βάση για καταλύτες, όπως π.χ. των υλικών της οικογένειας σεπιόλιθου-παλυγορσκήτη [Rui78, Alk05, Val06, Tar08]. Τα οργανοσιλάνια ουσιαστικά καθιστούν την επιφάνεια των αργίλων λιγότερο υδρόφιλη, είτε αφαιρώντας είτε τροποποιώντας τις επιφανειακές ομάδες υδροξυλίων. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας έγιναν κάποιες προσπάθειες χημικής τροποποίησης της επιφάνειας του σεπιόλιθου SepSp1 με οργανοσιλάνια και κατόπιν ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με τις τεχνικές TGA και NIR. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά. Ανάλογα πειράματα μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο μελλοντικής έρευνας και εμμέσως να μας δώσουν ίσως παραπάνω πληροφορίες για τη δομή και τις ιδιότητες των σεπιολίθων και παλυγορσκιτών.

Βιβλιογραφία

- [Ahl75] Ahlrichs J.L., Serna C., Serratosa J.M., *Structural hydroxyls in sepiolites*, Clays and Clay Minerals, **23**, 119–124 (1975)
- [Aka71] Akahira T., Sunose T., *Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials*, Research Report of Chiba Institute of Technology (Sci. Technol.), **16**, 22–31 (1971)
- [Alk05] Alkan M., Tekin G., Namli H., *FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes*, Microporous and Mesoporous Materials, **84**, 75-83 (2005)
- [Álv11] Álvarez A., Santarén J., Esteban-Cubillo A., Aparicio P., *Current Industrial Applications of Palygorskite and Sepiolite*, In *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A new outlook of these nanomaterials* by Galán E. & Singer A., Chapter 12: p. 281-298, Developments in Clay Science 3, Elsevier (2011)
- [Art94] Artioli G., Galli E., Burattini E., Cappuccio G., Simeoni S., *Palygorskite from Bolca, Italy: A characterization by high-resolution synchrotron radiation powder diffraction and computer modeling*, Neues Jahrbuch für Mineralogie Monshaft, p. 271–229 (1994)
- [Bai80] Bailey S.W., in: G.W. Brindley, G. Brown (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, pp. 1–124, Chapter 1, London, (1980)
- [Bla98] Blaine R. L., Hahn B. K., *Obtaining Kinetic Parameters by Modulated Thermogravimetry*, Journal of Thermal Analysis, **54**, 695-704 (1998)
- [Bos94] Bose K., Ganguly J., *Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc*, American Mineralogist, **79**, 692-699 (1994)
- [Bra40] Bradley W.F., *The structural scheme of attapulgite*, American Mineralogist, **25**, 405–410 (1940)
- [Brau56] Brauner K., Preisinger A., *Struktur und Entstehung des Sepioliths*, Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, **6**, 120-140 (1956)
- [Buk10] V. J. Bukas, E. T. Stathopoulou, V. Gionis, G. H. Kacandes and G. D. Chryssikos, *Structure of sepiolite by Near- and Mid-infrared spectroscopy*, Book of Abstracts of the XXVI Panhellenic Conference on Soil State Physics and Materials Science, Ioannina, September 2010
- [Buk13] Bukas V.J., Tsampodimou M., Gionis V., Chryssikos G.D., *Synchronous ATR infrared and NIR-spectroscopy investigation of sepiolite upon drying*, Vibrational Spectroscopy, **68**, 51–60 (2013)
- [Can68] Cannings F.R., *Infrared study of hydroxyl groups on sepiolite*, Journal of Physical Chemistry, **72 (3)**, 1072–1074 (1968)

- [Cat99] Caturla F., Molina-Sabio M., Rondriguez-Reinoso F., *Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient-air*, Applied Clay Science, **15**, 367-380 (1999)
- [Chi03] Chiari G., Giustetto R., Ricchiardi G., *Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction*, European Journal of Mineralogy, **15**, 21-33 (2003)
- [Chis92] Chisholm J.E., *Powder diffraction patterns and structural models for palygorskite*, Canadian Mineralogist, **30**, 61-73 (1992)
- [Chr69] Christ C.L., Hathaway J.C., Hostetler P.B., Shepard A.O., *Palygorskite: New X-ray data*, American Mineralogist, **54**, 198-205 (1969)
- [Chry09] Chryssikos G.D., Gionis V., Kacandes G.H., Stathopoulou E.T., Suárez M., García-Romero E., Sánchez del Río M., *Octahedral cation distribution in palygorskite.*, American Mineralogist, **94(1)**, 200-203 (2009)
- [Dic82] Dickens B., *Thermally polyethylene studied by means of factor-jump thermogravimetry*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, **20**, 1065-1087 (1982)
- [Dri66] Drits V.A., Aleksandrova V.A., *The crystallochemical nature of palygorskites*, Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva, **95**, 551-560 (1966)
- [Dri71] Drits V.A., Sokolova G.V., *Structure of palygorskite*, Soviet Physics and Crystallography, **16**, 183-185 (1971)
- [Far74] Farmer V.C., *The layer silicates*. In V.C. Farmer, Ed., *The Infrared Spectra of Minerals*, p. 331-363, Mineralogical Society Monograph 4, London (1974)
- [Fly66] Flynn J.H., Wall L.A., *A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data*, Polymer Letters., **19**, 323-328 (1966)
- [Fly66b] Flynn J.H., Wall L.A., *General treatment of the thermogravimetry of polymers*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, **Part A 70**, 487 (1966)
- [Fly76] Flynn J.H., Dickens B., *Steady-state parameter-jump method and relaxation methods in thermogravimetry*, Thermochemica Acta, **15**, 1-16 (1976)
- [Fri64] Friedman H.L., *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*, Journal of Polymer Science, **Part C 6**, 183-195 (1964)
- [Fro98] Frost R.L., Cash G.A., Kloprogge J.T., *'Rocky Mountain leather', sepiolite and attapulgite - an infrared emission spectroscopic study*, Vibrational Spectroscopy, **16**, 173-184 (1998)
- [Fro01] Frost R.L., Locos O.B., Ruan H., Kloprogge J.T., *Near-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites*, Vibrational Spectroscopy, **27**, 1-13 (2001)
- [Fro03] Frost R.L., Ding Z., *Controlled thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites*, Thermochemica Acta, **397**, 119-128 (2003)

- [Fro13] Liu H., Chen T., Chang D., Qing C., Kong D., Chen D., Xie J., Frost R.L., *Effect of rehydration on structure and surface properties of thermally treated palygorskite*, Journal of Colloid and Interface Science, **393**, 87–91 (2013)
- [Gal96] Galán E., Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, Clay Minerals, **31**, 443-453 (1996)
- [Gal99] Galán E., Carretero I., *A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite*, Clays and Clay Minerals, **47**, 399–409 (1999)
- [Gar10] García-Romero E., Suárez M., *On the chemical composition of sepiolite and palygorskite*, Clays and Clay Minerals, **58**, 1–20 (2010)
- [Gau03] Gauglitz G., Vo-Dihn T., Handbook of Spectroscopy, Wiley-VCH (2003)
- [Gio06] Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D., *On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy*, American Mineralogist, **91**, 1125–1133 (2006)
- [Gio07] Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D., *Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite*, Clays and Clay Minerals, **55**, 543-553 (2007)
- [Giu04] Giustetto R., Chiari G., *Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction*, European Journal of Mineralogy, **16**, 521–532 (2004)
- [Góm05] Gómez-Romero P., Sánchez C., *Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials*, New Journal of Chemistry, **29**, 57–58 (2005)
- [Gre77] Greenspan L., *Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions*, JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, **81A**, 89-96 (1977)
- [Güv92] Güven N., Caillere J.P.E., Fripiat J.J., *The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure*, Clays and Clay Minerals, **40**, 457-461 (1992)
- [Hay69] Hayashi H., Otsuka R., Imai N., *Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating*, American Mineralogist, **53**, 1613-1624 (1969)
- [Ina90] Inagaki S., Fukushima Y., Doi H., Kamigaito O., *Pore size distribution and adsorption selectivity of sepiolite*, Clay Minerals, **25**, 99-105 (1990)
- [Jon88] Jones B.F., Galán E., *Sepiolite and palygorskite*, p. 631-674 in: *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey, editor). Reviews in Mineralogy, **19**, Mineralogical Society of America, Washington D.C. (1988)
- [Kis57] Kissinger H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Analytical Chemistry, **29**, 1702–1706 (1957)
- [Kiy89] Kiyohiro T., Otsuka R., *Dehydration mechanism of bound water in sepiolite*, Thermochemica. Acta, **147**, 127-138 (1989)

- [Kok13] Kok M.V., *Thermal Characterization of Sepiolite Samples*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, **35**, 173-183 (2013)
- [Lok85] Lokanatha S., Mathur B.K., Samantaray B.K., Bhattacharjee S., *Dehydration and phase transformation in sepiolite-a radial distribution analysis study*, Zeitschrift für Kristallographie, **171**, 69-79 (1985)
- [McK02] McKeown D.A., Post J.E., Etz E.S., *Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite*, Clays and Clay Minerals, **50**, 667-680 (2002)
- [Mam02] Mamleev V., Bourbigot S., *Calculation of activation energies using the sinusoidally modulated temperature*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **70**, 565-579 (2002)
- [Mam04] Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Lefebvre J., *Three model-free methods for calculation of activation energies in TG*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **78**, 1009-1027 (2004)
- [Men73] Mendelovici E., *Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite*, Clays and Clay Minerals, **21**, 115-119 (1973)
- [Nag74] Nagata H., Shimoda S., Sudo T., *On dehydration of bound water of Sepiolite*, Clays and Clay Minerals, **22**, 285-293 (1974)
- [Oza65] Ozawa T., *A new method of analyzing thermogravimetric data*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **38**, 1881 (1965)
- [Paq87] Paquet H., Duplay J., Valleron-Blanc M.M., Millot G., *Octahedral compositions of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages*. In Schultz L.G., Van Olphen H., Mumpton F.A., Eds., Proceedings of the International Clay Conference, 1985, p. 73-77. The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana (1987)
- [Pet95] Petit S., Robert J.-L., Decarreau A., Besson G., Grauby O., Martin F., *Apport des methodes spectroscopiques a la caracterisation des phyllosilicates 2:1*, Bulletin de Centre des Recherches Exploration- Production ELF-Aquitaine, **19**, 119-147 (1995)
- [Pos07] Post J. E., Bish D. L., Heaney P. J., *Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite*, American Mineralogist, **92**, 91-97 (2007)
- [Pos07b] Post J.L., Crawford S., *Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems*, Applied Clay Science, **36**, 232-244 (2007)
- [Pos08] Post J. E., Heaney P. J., *Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite*, American Mineralogist, **93**, 667-675 (2008)
- [Pre59] Preisinger A., *X-ray study of the structure of sepiolite*, Clays and Clay Minerals, **6**, 61-67 (1959)
- [Pre63] Preisinger A., *Sepiolite and related compounds: its stability and application*, Clays and Clay Minerals, **10**, 365-371 (1963)

- [Ptá10] Ptáček P., Kubatova D., Havlica J., Brandstetr J., Soukal. F., Opravil T., *The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis*, Powder Technology, **204**, 222-227 (2010)
- [Rau77] Rautureau M., Mifsud A., *Etude par microscope electronique des differents etats d'hydratation de la sepiolite*, Clay Minerals, **12**, 309-318 (1977)
- [Rui78] Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeek A., *Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces I. Nature and role of the hydrolysis products of the methylvinylchlorosilane in the grafting of silicates in hydrochloric acid and isopropanol*, Colloid and Polymer Science, **256**, 135-139 (1978)
- [Rui96] Ruiz R., del Moral J.C., Pesquera C., Benito I., and González F., *Reversible folding in sepiolite: study by thermal and textural analysis*, Thermochimica Acta, **279**, 103-110 (1996)
- [Rui01] Ruiz-Hitzky E., *Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite*, Journal of Materials Chemistry, **11**, 86-91 (2001)
- [Rus94] Russell J.D., Fraser A.R., *Infrared methods*. In M.J. Wilson, Ed., *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, p. 11-67. Chapman and Hall, London (1994)
- [Sal93] Salin I. M., Seferis J.C., *Kinetic analysis of high-resolution TGA variable heating rate data*, Journal of Applied Polymer Science, **47**, 847-856 (1993)
- [Sán09] Sánchez del Rio M., Boccaleri E., Melanesio M., Croce G., W. van Beek, Tsiantos C., Chryssikos G. D., Gionis V., Kacandes G. H., Suárez M., Garcia-Romero E., *A combined synchrotron powder diffraction and vibrational study of the thermal treatment of palygorskite-indigo to produce Maya blue*, Journal of Material Science, **44**, 5524-5536 (2009)
- [Sán11] Sánchez del Rio M., García-Romero E., Suárez M., Da Silva I., Fuentes-Montero L., Martínez-Criado G., *Variability in sepiolite: Diffraction studies*, American Mineralogist, **96**, 1443-1454 (2011)
- [Ser75] Serna C., Ahlrichs J.L., and Serratosa J.M., *Folding in sepiolite crystals*, Clays and Clay Minerals, **23**, 452-457(1975)
- [Ser77] Serna C., VanScoyoc G.E., Ahlrichs J.L., *Hydroxyl groups and water in palygorskite*, American Mineralogist, **62**, 784-792 (1977)
- [Sin89] Singer A., *Palygorskite and Sepiolite Group Minerals*, In J.B. Dixon and S.B. Weed, Eds., *Minerals in Soil Environments*,1, Ch. 17, Pag. 829-872, SSSA Book Series, Soil Science, Society of America, Madison, Wisconsin (1989)
- [Sta11] Stathopoulou E.T., Suárez M., García-Romero E., Sànchez del Rio M., Kacandes G.H., Gionis, V., Chryssikos, G.D., *Trioctahedral entities in palygorskite: near-infrared evidence for sepiolite-palygorskite polysomatism*, European Journal of Mineralogy, **23**, 567-576 (2011)
- [Suá06] Suárez M., García-Romero E., *FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet*, Applied Clay Science, **31**, 154-163 (2006)

- [Suá07] Suárez M., García-Romero E., Sánchez del Río M., Martinetto P., Dooryhée E., *The effect of octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell*, Clay Minerals, **42**, 287–297 (2007)
- [Suá11] Suárez M., García-Romero E., *Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite*. Ch 2. In: Galán E., Singer A. (Eds.), *Developments in Palygorskite–Sepiolite Research. A New Look at These Materials*. Elsevier, Amsterdam (2011)
- [Suá12] Suárez M., García-Romero E., *Variability of the surface properties of sepiolite*, Applied Clay Science, **67–68**, 72–82 (2012)
- [Tar08] Tartaglione G., Tabuani D., Camino G., *Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite*, Microporous and Mesoporous Materials, **107**, 161–168 (2008)
- [Vág08] Vágvolgyi V., Daniel L.M., Pinto C., Kristof J., Frost R.L., Horvath E., *Dynamic and controlled rate thermal analysis of attapulgite*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **92**, 589–594 (2008)
- [Val06] Valentín J.L., López-Manchado M.A., Posadas P., Rodríguez A., Marcos-Fernández A., Ibarra L., *Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by ²⁹Si and ¹³C solid-state NMR*, Journal of Colloid and Interface Science, **298**, 794–804 (2006)
- [Van066] Van Olphen H., *Maya Blue: a clay-organic pigment?*, Science, **154**, 3749 (1966)
- [VanS79] VanScoyoc G.E., Serna C.J., Ahlrichs J.L., *Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation*, American Mineralogist, **64**, 215–223 (1979)
- [Vya11] Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N., *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*, Thermochimica Acta, **520**, 1–19 (2011)
- [Wan01] Wang Q.K., Matsuura T., Feng C.Y., Weir M.R., Detellier C., Rutadinka R.L., Van Mao R.L., *The sepiolite membrane for ultrafiltration*, Journal of Membrane Science, **184**, 153–163 (2001)
- [Wei02] Weir M.R., Kuang W., Facey G.A., and Detellier C., *Solid-state nuclear magnetic resonance study of sepiolite and partially dehydrated sepiolite*, Clays and Clay Minerals, **50**, 240–247 (2002)
- [Zvi04] Zviagina B. B., McCarty D. K., Środoń J., Drits V. A., *Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations*, Clays and Clay Minerals, **52**, 399–410 (2004)

Τεχνικοί οδηγοί, Manuals

- [ALPHA] Alpha-Technical Details, © Bruker Corporation
<http://www.bruker.com/products/infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/alpha/technical-details.html>

- [HiRes04] TGA Hi-Res™ Option: Operator's Guide, Revision E, 2004
©2001-2004 TA Instruments-Waters LLC
- [OPUS4.2] OPUS Spectroscopic Software (version 4.2)→ 1)Reference Manual, 2) 3D
©2003 BRUKER OPTIC GmbH
- [QTGA06] TGA Thermogravimetric Analyzer: Q Series Getting Started Guide, Revision K, 2006
©2001-2006 TA Instruments-Waters LLC
- [TA075] Sauerbrunn S., Gill P., Decomposition kinetics using TGA, TA Instruments, TA-075
- [TA248] Aubuchon S.R., Blaine R.L., Recent developments in the application of thermal analysis, TA Instruments, TA-248
- [TD005] Chryssikos G.D., Gionis V., *Τεχνική Αναφορά ΤΔ005.01, Το υπέρυθρο φάσμα υλικών που περιέχουν νερό και υδροξύλια*, <http://www.eie.gr/nhrf>

Βιογραφικό Σημείωμα

Όν/μο: Τσαμποδήμου Μαρία
Γέννηση: Αγρίνιο, 1986
Υπηκοότητα: Ελληνική
Ηλεκτρ. Δ/νση: tsambo.m@gmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ / ΤΙΤΛΟΙ ΣΠΟΥΔΩΝ

- 2013** ΔΠΜΣ «Επιστήμη κ' Τεχνολογία Υλικών»,
Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- 2011** Δίπλωμα Εφαρμοσμένων Μαθηματικών κ' Φυσικών Επιστημών, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. ΕΜΠ
Κατεύθυνση Φυσικού Εφαρμογών, Ροές:
1) Προηγμένα Τεχνολογικά Υλικά
2) Οπτοηλεκτρονική και Λείζερ
(Βαθμός Διπλώματος: 7.30/10)
- 2003** 3^ο Ενιαίο Λύκειο Αγρινίου
(Βαθμός Απολυτηρίου: 18.0)

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ / ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 11/2011-10/2013** Σύμβαση Υποτροφίας / ΙΘΦΧ, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
(Στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Επιστήμη κ' Τεχνολογία Υλικών»)
Τίτλος μεταπτυχιακής εργασίας:
“Μελέτη αφυδάτωσης φυλλόμορφων αργίλων με τεχνικές
θερμοβαρυτικής ανάλυσης και φασματοσκοπίας υπερύθρου ”
- 09/2010-10/2010** “Κινητική μελέτη της αντίδρασης σχηματισμού της χρωστικής *Maya Blue* με
την τεχνική φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου (NIR)”, Πρακτική άσκηση,
Ινστιτούτο Θεωρητικής κ' Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.
- 03/2010-07/2010** “Επιφανειακή ενίσχυση σκέδασης *Raman (SERS)* μορίων ροδαμίνης από
νανοσωματίδια αργύρου”, Διπλωματική εργασία, Εργαστήριο Οπτικής
Φασματοσκοπίας, Τομέας Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. “Vibrational investigation of indigo-palygorskite association(s) in synthetic *Maya Blue*”, C. Tsiantos, M. Tsamposdimou, G. H. Kacandes, M. Sanchez del Rio, V. Gionis and G. D. Chryssikos*, J. Mater. Sci., **47**, 415-428 (2012).
2. “Synchronous ATR infrared and NIR-spectroscopy investigation of sepiolite upon drying”, V.J. Bukas, M. Tsamposdimou, V. Gionis and G. D. Chryssikos*, Vib. Spectrosc., **68**, 51-60 (2013).

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. “*Kinetics of the dehydration of sepiolite*”, M. Tsampodimou*, V.J. Bukas, V. Gionis and G. D. Chryssikos, Book of Abstracts of the 5th Panhellenic Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Thessaloniki, Greece, May 25-27, **2012**. (poster) [2nd poster prize]
2. “*Hydration-dehydration in palygorskite and Maya Blue studied by combined vibrational spectroscopies and diffraction methods*”, M. Sánchez del Río*, C. Tsiantos, M. Tsampodimou, G. H. Kacandes, V. Gionis, G. D. Chryssikos, M. Suárez and E. Garcia-Romero, 13th European Powder Diffraction Conference, Grenoble, France, October 28-31, **2012**. (poster)
3. “*Dehydration Kinetics of Sepiolites and Palygorskites*”, M. Tsampodimou*, V. Gionis and G. D. Chryssikos, Book of Abstracts of the XXIX Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Athens, Greece, September 22-25, **2013**. (poster)

ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ

- 4-15/07/2011** Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”, Θερινό Σχολείο 2011.
Θεματικές Ενότητες:
- Προηγμένα Υλικά, Μικρο-Νανοτεχνολογία και Διατάξεις.
 - Νέες Τεχνολογίες κ’ Πολιτιστική Κληρονομιά
- 25/05/2012** 1^ο Σχολείο Θερμικής Ανάλυσης κ’ Θερμιδομετρίας, ΑΠΘ
(Στα πλαίσια του 5^{ου} Πανελλήνιου Συνεδρίου
Θερμικής Ανάλυσης κ’ Θερμιδομετρίας, 25-27/05/2012)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά Πτυχία:
- First Certificate in English, University of Cambridge. (B2)
 - Certificate of Proficiency in English, University of Michigan. (C2)

ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ

- Προγραμματισμός: Java, Mathematica, Matlab, HTML.
- Άλλα προγράμματα: Windows MS Office, OriginPro.