

Badania dielektryczne, termiczne i strukturalne montmorylonitu, nontronitu i ich interkalatów

Autor rozprawy doktorskiej: Karol Kułacz

Promotor rozprawy doktorskiej: Dr hab. Kazimierz Orzechowski, prof. UW r

Tematem niniejszej rozprawy doktorskiej było badanie właściwości dielektrycznych, termicznych i strukturalnych dwóch minerałów z grupy smektytu: montmorylonitu i nontronitu, a także ich interkalatów. Minerale z grupy smektytu posiadają budowę warstwową, która charakteryzuje się typem struktury 2:1. Oznacza to, że pojedynczy pakiet składa się z dwóch warstw tetraedrycznych ($[\text{SiO}_4]^{4-}$), oddzielonych jedną oktaedryczną ($[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]^{5-}$). Pakiety posiadają ujemny ładunek, który musi być kompensowany przez kationy, takie jak Na^+ , Li^+ , K^+ i Ca^{2+} . Oddziaływanie elektrostatyczne między przeciwjonami a pakietami, powoduje ich organizację w większe struktury zwane cząstkami. W naturalnym otoczeniu, pomiędzy pakietami minerału związane są cząsteczki wody w postaci warstw, których ilość zależy od warunków temperaturowo-wilgotnościowych. Cząsteczki wody są związane w procesie zwanym pęcznieniem, czemu towarzyszy ekspansja przestrzeni międzypakietowej (wzrost odległości międzypłaszczyznowej, d_{001}). Właściwości pęcznienia minerałów, nie dotyczą tylko wody, ale także innych cząsteczek, tzw. interkalantów, których przykładami są: glikol etylenowy, gliceryna, metyloamina i jej pochodne, kwas mrówkowy, związki heterocykliczne, a nawet tetracyklina.

W niniejszej rozprawie, Autor postanowił wykorzystać właściwości pęczniące smektytów do otrzymania ich modyfikacji w procesie interkalacji. W tym celu zastosował dwa materiały: montmorylonit K-10 (MMT-Na) dostępny handlowo i nontronit (NNT-Ca) wydobyty w okolicach Leśnej na Dolnym Śląsku. Nontronit jest izostrukuralny z montmorylonitem, a jego warstwy oktaedryczne są zasobniejsze w Fe^{III} i Fe^{II} w porównaniu do montmorylonitu, którego centra koordynacji warstw oktaedrycznych głównie są obsadzone przez Al^{III} . Badane minerały różnią się pod względem rodzaju przeciwjonu, gdzie w przestrzeniach międzypakietowych nontronitu znajdują się jony Ca^{2+} , a montmorylonitu Na^+ . Stwierdzono, że zarówno nontronit, jak i montmorylonit, tracą całkowicie wodę międzypakietową po wygrzaniu ich do temperatury 200°C . Zdolność do pęcznienia (interkalacji) stopniowo ulega zmniejszeniu po przekroczeniu temperatury wygrzewania 300°C dla montmorylonitu oraz 350°C dla nontronitu. Proces dehydratacji minerałów jest

łatwo odwracalny i aby przeprowadzić ich uwodnienie, wystarczy je zmieszać z wodą. W pracy wykazano, że proces hydratacji zachodzi w bardzo krótkim czasie i jest egzoenergetyczny. Na podstawie rezultatów badań, zaproponowano wydajną procedurę modyfikacji smektytów polegającą na wstępnym usunięciu wody międzypakietowej w procesie wygrzewania z zachowaniem struktury minerału, a następnie wprowadzeniu do przestrzeni międzypakietowych określonego rodzaju cząsteczek gościa. W procesach interkalacji zastosowano formamid, *N*-metyloformamid, *N,N*-dimetyloformamid, *N*-etyloformamid, *N*-metyloacetamid, *N,N*-dimetyloacetamid, dimetylosulfotlenek i glikol etylenowy. Wybór modyfikatorów nie był przypadkowy, kierowano się parametrami elektrycznymi cząsteczek interkalanta (duże momenty dipolowe), optymalnymi rozmiarami, właściwościami protono-donorowymi i protono-akceptorowymi. W ten sposób powstał zbiór cząsteczek interkalanta, w oparciu o który była możliwa weryfikacja wpływu dodatkowych podstawników (metylowy, etylowy) na relaksację dielektryczną (na przykładzie formamidu i jego pochodnych oraz pochodnych acetamidu), ocenę wpływu kształtu cząsteczki gościa (na przykładzie DMSO i DMF) oraz labilności interkalanta (na przykładzie *N*-etyloformamidu i glikolu etylenowego) na parametry procesu relaksacji. Interkalaty nontronitu i montmorylonitu, zostały scharakteryzowane za pomocą pomiarów XRD, SEM-EDS, TG-DTA oraz analizy elementarnej. Rezultaty wykonanych badań, pozwalały na potwierdzenie przeprowadzonej modyfikacji oraz wyznaczenie procentowego udziału cząsteczek gościa związanych pomiędzy pakietami minerałów.

Właściwości elektryczne zmodyfikowanych smektytów, oceniano na podstawie wyników otrzymanych z pomiarów przeprowadzonych za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Celem badań, była jakościowa ocena zmian właściwości elektrycznych modyfikowanych smektytów, poprzez wyznaczenie parametrów relaksacji dielektrycznej (czasy relaksacji, inkrementy dielektryczne, współczynniki rozmycia) oraz energii aktywacji. W rozprawie doktorskiej, starano się określić zarówno rolę przeciwjonów, jak i cząsteczek gościa w procesie relaksacji dielektrycznej minerałów i ich interkalatów. Przed przystąpieniem do realizacji głównej części badań, wykonano prace eksperymentalne, mające na celu poznanie potencjalnego wpływu na przenikalność elektryczną i przebieg procesów relaksacji takich czynników, jak: postać mierzonej próbki (proszek, pastylka), wielkość napięć AC/DC oraz historia termiczna próbek. Na podstawie otrzymanych rezultatów, stwierdzono, że zarówno pastylkowanie, jak i napięcie DC nie zmieniają relaksacji w obszarze radiowym. Zauważono natomiast, że znacznie zmniejszają niskoczęstotliwościową przenikalność i przewodnictwo, co poprawia obraz relaksacji

dielektrycznej. Na przykładzie interkalatu nontronitu z *N*-metyloacetamidem wykazano, że pastylkowanie nie ma wpływu na ilość interkalanta związanego w przestrzeniach międzypakietowych. W oparciu o te wstępne wyniki badań, zdecydowano, że dalsze pomiary będą wykonywane na pastylkach przygotowywanych pod jednakowym naciskiem (80 kN). Wysokotemperaturowe pomiary przeprowadzone na próbkach nontronitu, wykazały, że dehydratacja (deinterkalacja) zachodzi stopniowo, czemu towarzyszy zmiana liczby warstw wody międzypakietowej. Ma to bezpośredni związek ze znaczącymi spadkami mierzonych przenikalności elektrycznych, jak i wydłużeniem czasu relaksacji, co oznacza, że zmniejszająca się odległość międzypakietowa spowalnia reorientację cząsteczek gościa. W związku z powyższym, pomiary wykonywano w takim zakresie temperatur, dla których badane układy były stabilne, ze względu na ilość cząsteczek gościa związanych w przestrzeniach międzypakietowych. Informacje na temat stabilności modyfikacji smektytów otrzymywano z danych termograwimetrycznych.

Badania dielektryczne realizowano dwuetapowo. Na początku prowadzono je w temperaturze pokojowej w całym dostępnym zakresie częstotliwości 25 Hz – 1 GHz. Następnie zarówno w funkcji temperatury i w węższym zakresie częstotliwości (25 Hz – 1 MHz). Dyspersję i absorpcję dielektryczną, charakteryzowano poprzez dopasowanie modelu dielektrycznego, co pozwalało otrzymać parametry opisujące te procesy. Wykonane badania pozwoliły na analizę i opis właściwości elektrycznych uwodnionych i modyfikowanych smektytów. Wszystkie badane układy, wykazują bardzo silny wzrost niskoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej, co przypisano powierzchniowej i objętościowej polaryzacji wynikającej z ruchliwości swobodnych ładunków (efekt Maxwella – Wagnera). Badane układy charakteryzowano pod kątem występowania dwóch procesów relaksacyjnych: niskoczęstotliwościowego (migracja jonów na powierzchni ziaren) oraz procesu występującego w zakresie fal radiowych, który przypisano ruchom jonów międzypakietowych, jak i relaksacji dipolowej. Procesy w zakresie kilo- i megahercowym charakteryzowały się średnim rozmyciem czasów relaksacji ($\alpha \approx 0,35$) i opisywano je za pomocą funkcji Cole'a – Cole'a. W przypadku badanych interkalatów, rezultaty pomiarów dielektrycznych wskazywały, że właściwości dielektryczne są zależne od rodzaju wprowadzonych cząsteczek gościa. W większości przypadków, w temperaturze pokojowej badane układy relaksują ze średnim czasem od ok. 1 μ s do ok. 10 μ s. Wyjątki stanowią nontronit oraz interkalowany formamidem nontronit i montmorylonit, dla których czasy relaksacji są krótsze, co oznacza, że absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie częstotliwości mega- i gigahercowych. Przypuszcza się, że odmienny stan

uwodnienia badanych smektytów skutkuje wydłużeniem czasu relaksacji montmorylonitu względem nontronitu. W smektytach modyfikowanych formamidem i jego pochodnymi, obserwowano wydłużenie czasu relaksacji wraz ze wzrostem rozmiarów cząsteczki interkalanta. Oznacza to, że obecność dodatkowych podstawników opóźnia reorientację dipolowych cząsteczek gościa. Rodzaj cząsteczki gościa ma również wpływ na wartość inkrementu dielektrycznego i energię aktywacji. Otrzymane energie aktywacji wahają się w dosyć szerokich granicach. Na przykład dla nontronitu i montmorylonitu interkalowanych formamidem wyniosły one odpowiednio 80 kJ/mol i 65 kJ/mol. Dla porównania, dla uwodnionego nontronitu otrzymano 71 kJ/mol, a dla modyfikacji z *N*-etyloformamidem 27 kJ/mol. Na zaobserwowane różnice w wyznaczonych wartościach energii aktywacji, mogą mieć wpływ oddziaływania cząsteczek gościa z przeciwjonami w sferze solwatacyjnej jonów, ale również wiązania wodorowe z atomami tlenu warstw minerału. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy $\Delta\epsilon$ procesu relaksacyjnego w obszarze radiowym a momentem dipolowym cząsteczek gościa. Autor rozprawy doktorskiej, nie uważa braku korelacji za dowód, że relaksacja dielektryczna nie jest związana z reorientacją cząsteczek gościa. Wskazuje natomiast na złożony charakter relaksacji, na który składają się zarówno reorientacje cząsteczek gościa, jak i ruchy jonów. Ruchy dipoli najprawdopodobniej są skorelowane z ruchami przeciwjonów, które silnie wpływają na polaryzację elektryczną.

W wysokotemperaturowych badaniach nontronitu (25°C – 325°C), rejestrując widma dielektryczne dla zmieniającego się układu ze względu na stopień wypełnienia przestrzeni międzypakietowych nontronitu cząsteczkami wody (hydrat dwu i jednowarstwowy), poczyniono bardzo ważną obserwację. Zauważono, że relaksacja w zakresie fal radiowych, zanika z chwilą całkowitego usunięcia cząsteczek wody z przestrzeni międzypakietowych. Oznacza to, że potencjalna rola przeciwjonów, jako relaksatora w zakresie kilo-, megahercowym jest uzależniona od obecności cząsteczek gościa w przestrzeniach międzypakietowych smektytów. W sytuacji braku interkalanta (wygrzany minerał) ich mobilność jest ograniczona. Obecność cząsteczek gościa między pakietami minerału jest więc niezbędna dla ruchu przeciwjonów w przestrzeniach międzypakietowych.

Badane w pracy montmorylonit i nontronit, jak również ich interkalaty z polarnymi cząsteczkami gościa pokazały, że mimo ich małej trwałości termicznej, są materiałami o ciekawych właściwościach, nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych, ale i aplikacyjnych.